

Cu-SiO₂-Cermets als spektralselektive Absorber

Dissertation
der Fakultät Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Eduard Sailer
aus Straubing

München,
den 18. 11. 1986



Cu – SiO₂ – Cermets als spektralselektive Absorber

**Dissertation
der Fakultät Physik
der Ludwig – Maximilians – Universität München**

**vorgelegt von
Eduard Sailer
aus Straubing**

München, den 18. 11. 1986

1. Gutachter : Prof. Dr. R.Sizmann
2. Gutachter : Prof. Dr. H.Bross

Tag der mündlichen Prüfung : 27.7.1986

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung	8
3. Präparation der Schichten	
3.1. Übersicht der Herstellungsmöglichkeiten	13
3.2. Aufbau der Schichten	14
3.3. Apparatur zur Schichtherstellung	
3.3.1. Übersicht zur Gesamtapparatur	21
3.3.2. Verdampferquellen	23
3.3.3. Schichtdicken- und Ratenmessung	27
3.3.4. Regelung der Verdampfer	30
3.3.5. Präparation des Substrats	35
4. Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der selektiven Schichten	
4.1. Zielsetzung der Untersuchung	37
4.2. Aufbau der Analysenapparatur	38
4.3. Auslegung und Aufbau des optischen Spektrometers	
4.3.1. Meßprinzip	40
4.3.2. Konstruktion der mechanischen Komponenten	42
4.3.3. Auslegung des optischen Strahlengangs	45
4.3.3.1. Linsen und Fenster	45
4.3.3.2. Lichtquelle	48
4.3.3.3. Monochromator	49
4.3.3.4. Detektoren	51
4.3.3.5. Elektronische Schaltung	53
4.3.4. Beschreibung des Meß- und Steuerprogramms	55
4.3.5. Erprobung des Spektrometers	56
4.4. Schichtabtragen durch Ionenätzen	60
4.4.1. Physikalische Begriffe zum Ionenätzen	60
4.4.2. Beschreibung der experimentellen Anordnung	61
4.4.3. Kalibrierung der Abtragerate	62

5. Theorien zum optischen Verhalten der Cermets	65
5.1. Makroskopische Theorien	
5.1.1. Theorien mit der Lorentz-Feld-Korrektur	
5.1.1.1. Die Maxwell-Garnett-Theorie	68
5.1.1.2. Die Theorie von Mc Kenzie und Mc Phedran	91
5.1.2. Theorien des effektiven Mediums	
5.1.2.1. Die Bruggeman-Theorie	95
5.1.2.2. Die Sheng-Theorie	99
5.2. Streutheorien nach Mie	
5.2.1. Die Mie-Theorie für die Streuung an Kugeln	103
5.2.2. Streutheorien für Cermets	111
6. Optische Eigenschaften der Cu-SiO ₂ -Cermets	
6.1. Physikalische Grundlagen der optischen Eigenschaften der Absorber-Reflektor-Tandems	119
6.2. Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den Reflexionsgraden	124
6.2.1. Zuverlässigkeit des Verfahrens	125
6.3. Reflexionsspektren der Absorber-Reflektor-Tandems ...	127
6.4. Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen	139
6.5. Optimierung der Tandems für die solare Anwendung	154
6.5.1. Vergütung der Cermet-Schicht	154
6.5.2. Einfluß des Füllfaktors und der Schichtdicke ...	157
7. Temperaturbeständigkeit der optischen Eigenschaften ...	168
7.1. Die Methode der Auger-Tiefenprofilanalyse	168
7.2. Temperuntersuchungen der Cermets	174
8. Einsatz der Cu-SiO ₂ -Cermets in Sonnenkollektoren	
8.1. Aufbau und Leistungsbilanz des Kollektors	184
8.2. Verluste des Kollektors	190
8.3. Kollektorkenngrößen	197
9. Anhang	201
10. Literaturverzeichnis	229

1. Zusammenfassung

Metallkolloide aus Cu in SiO₂ ("Cermets") mit einem Metallanteil von 9 bis 48 Vol-% wurden auf ihre Eignung als selektive Absorber für solare Strahlung untersucht. Solche Absorber, die Strahlungsenergie in Wärme überführen, müssen im Wellenlängenbereich solarer Strahlung einen möglichst hohen Absorptionsgrad α ($\alpha \rightarrow 1$) haben. Für größere Wellenlängen (infrarote Strahlung) muß der Emissionsgrad ϵ möglichst klein sein ($\epsilon \rightarrow 0$), damit Abstrahlungsverluste unterdrückt werden.

Das Cermet bildet zusammen mit einem darunterliegenden Cu-Reflektor eine Absorber-Reflektor-Tandemstruktur. Zur Präparation der Schichten wurde ein Vakuumrezipient mit zwei Verdampferquellen ausgerüstet, um die Cermets durch gleichzeitiges Verdampfen von Cu und SiO₂ herstellen zu können. Durch den Einsatz von elektronischen Regeleinrichtungen für die Verdampfer konnten Cermets mit homogener Elementverteilung über 200 nm Schichtdicke und vorherbestimmbarem Metallanteil aufgedampft werden.

In einer Analysenapparatur, die mit einer Ionenkanone zum Schichtabtragen und einem Auger-Elektronenspektrometer zur Bestimmung des Tiefenprofils der Elementverteilung versehen ist, wurden die Proben untersucht. Mit Hilfe der Quarz-Schichtdickenmessung konnte die abgetragene Schichtdicke mit einer Genauigkeit von 5 % ermittelt werden. Ein computergesteuertes optisches Spektrometer wurde so aufgebaut, daß der Reflexionsgrad ρ vor und nach dem schrittweisen Abtragen der Cermet-Schicht gemessen werden konnte. Die vorliegenden Werte für ρ zu verschiedenen Einfallswinkeln des Lichts und verschiedenen Cermet-Dicken eröffneten erstmals die Möglichkeit, die optischen Konstanten des Cermets bei einem wirklich einsetzbaren Absorber zu bestimmen. Aus den Reflexionswerten wurden zu jedem Cermet die optischen Konstanten n und k gewonnen. Ihre Kenntnis erlaubte einen unmittelbaren Vergleich mit Werten aus Theorien, welche die optischen Eigenschaften der Cermets vorhersagen.

Die Theorien wurden nach ihren wesentlichen Ausgangspunkten (Lorentz-Feldkorrektur, Wirkung eines effektiven Feldes, Streu-

rechnungen nach Mie) eingeordnet. Ihr Verhalten wurde in Abhängigkeit vom Metallanteil, den optischen Konstanten der Cermet-Komponenten und weiteren Parametern, wie z. B. der Teilchenform von Cu im Cermet, untersucht.

Bei kleinem Metallanteil bis ca. 20 % kann die MAXWELL-GARNETT-Theorie den Verlauf von n hinreichend gut beschreiben, liefert jedoch zu kleine Werte zu k für $\lambda < 0,7 \mu\text{m}$. Ist der Metallanteil größer als 20 %, so bewährt sich der Ansatz von BRUGGEMAN, der die optischen Konstanten bei den Cermets mit 30 % und 40 % Metallanteil relativ gut und den Verlauf von n und k für 50 % in seinem charakteristischen Verhalten richtig beschreibt.

Beim Einsatz der Absorber ist die Temperaturbeständigkeit der optischen Eigenschaften wichtig. Deshalb wurden die Proben einer länger anhaltenden Temperprüfung (bis 70 h pro Stufe und bis 720 K in Schritten von 50 K bis 100 K) unterworfen. Erst ab der Temperstufe bei 650 K verändern sich die optischen Eigenschaften irreversibel. Bei einigen Proben erhöht sich dabei der solare Absorptionsgrad.

Um den strukturellen Aufbau der Cermets zu verstehen, wurden Auger-Tiefenprofilanalyse und Rasterelektronenmikroskopie angewendet. Danach finden beim Tempern Transportvorgänge im Cermet statt, welche die ursprünglich homogene Metallkonzentration im Cermet ändern. Die eingetretene inhomogene Elementverteilung war in den Auger-Tiefenprofilen erkennbar. Bei hohen Temperaturen wurde außerdem das Kupfer in der SiO_2 -Matrix teilweise oxidiert. Die Oxidation erfolgte an der Oberfläche stärker als in tieferen Schichten.

Mit dem Ziel, den exergetischen Wirkungsgrad der Absorber maximal zu machen, wurden in einem Rechenprogramm auf der Grundlage der experimentell erhaltenen Daten der Metallanteil im Cermet und die Cermet-Dicke optimiert. Das ergab ca. 30 % Metallanteil und 70 nm Cermet-Dicke. Ein solcher Absorber erreicht bei 755 Wm^{-2} Bestrahlungsstärke (solares Spektrum AM2) einen exergetischen Wirkungsgrad von 0,188 bei 460 K. Die Leerlauftemperatur ist 610 K.

Die thermischen Verluste (Wärmeleitung an die Umgebung) und die Abstrahlungsverluste, die auftreten, wenn der selektive Absorber in einen Röhrenkollektor eingebaut ist, wurden untersucht. Dabei zeigte es sich, daß der Emissionsgrad des Absorbers die Verlustleistung bestimmt. Unter realistischen Einsatzbedingungen erreicht der Absorber, der mit einem Cermet von 30 % Cu-Anteil und 70 nm Dicke versehen ist, einen exergetischen Wirkungsgrad von 0,159 bei 430 K. Eine selektive Abdeckung der Absorber mit einer Indium-Zinnoxid-Schicht ist unnötig, da sie den exergetischen Wirkungsgrad nicht verbessern kann.

Die Vergütung der Schichten mit SiO_2 erhöht zwar den solaren Absorptionsgrad, aber nicht den Wirkungsgrad, weil die Absorptionsbanden von SiO_2 den Emissionsgrad für die Wärmeabstrahlung vergrößern.

Cermets als spektralselektive Absorber haben neben hoher Temperaturbeständigkeit, guter Handhabung bei der Fertigung und geringem Emissionsgrad im Infrarot den Vorzug, durch Verschieben der Absorptionskante λ_C an den vorgesehenen Einsatz angepaßt werden zu können. Es ist kein anderes Material bekannt, bei welchem λ_C über einen so großen Bereich (für Cu- SiO_2 -Cermets : $0,5 \mu\text{m} \leq \lambda_C \leq 3,0 \mu\text{m}$) variierbar ist.

2. Einleitung

Die Suche nach neuen Energiequellen ist eng mit der Entwicklung unserer Zivilisation verbunden. Erst leicht verfügbare Energieformen machen eine hoch entwickelte Gesellschaft möglich [114]. Bisher wird der größte Teil des Energiebedarfes aus erschöpfbaren Quellen (z. B. Erdöl, Kohle, Erdgas) gedeckt, deren Vorräte im Maßstab menschlicher Zeitrechnung nur begrenzt reichen. Aus diesem Grund wird es langfristig notwendig, regenerative Energiequellen auf der Grundlage der Sonneneinstrahlung verstärkt einzusetzen. Vergleicht man den Jahresenergiebedarf der Welt mit der jährlich auf die gesamte Erdoberfläche eingestrahlten Solarenergie, so beträgt die Sonnenenergie ungefähr das 10000-fache. Hier liegt also ein großes Potential vor, dessen wirtschaftliche Nutzung jedoch nicht einfach ist. Die auf der Erdoberfläche ankommende Strahlung kann in Wärme, elektrische und chemische Energie umgewandelt werden.

Bei der Umwandlung der Solarenergie in Wärme bestimmt die Betriebstemperatur des Absorbers im Verhältnis zur Umgebungstemperatur die Qualität der Wärmeenergie. Das Maß für die Qualität der Wärme Q_N ist die Exergie W_e :

$$W_e = (1 - T_a/T_A) \cdot Q_N$$

T_A = Absorbertemperatur,

T_a = Umgebungstemperatur.

Um einen großen Exergieanteil der Wärme zu erhalten, muß bei festem Q_N die Absorbertemperatur hoch gegen die Umgebungstemperatur sein. Die einfachste Vorrichtung zur Umwandlung der Solarenergie in Wärme ist ein schwarzer Absorber, der im gesamten Spektralbereich einen konstanten Absorptionsgrad α hat.

Durch Strahlungskonzentration kann die Bestrahlungsstärke auf den Absorber vergrößert und damit die Absorbertemperatur erhöht werden. Der Nachteil ist, daß dabei nur der Anteil direkte

Strahlung genutzt werden kann. Selbst bei klarem Himmel beträgt aber der Anteil diffuser Strahlung auf Grund der Rayleigh-Streuung ca. 25% [106].

Eine weitere Möglichkeit, höhere Absorbertemperaturen zu erreichen, besteht in der Verringerung der Abstrahlungsverluste des Absorbers. Der heiße Absorber strahlt im infraroten Spektralbereich und verliert Energie ungenutzt an die Umgebung. Ein schwarzer Absorber ist unter diesem Gesichtspunkt von Nachteil, da nach dem Kirchhoffschen Gesetz Absorptionsgrad α und Emissionsgrad ϵ gleich sind. Es gilt

$$\alpha(\lambda, T, \Omega, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \epsilon(\lambda, T, \Omega, \mathbf{r}, \mathbf{p})$$

bei gleicher Wellenlänge λ , gleicher Temperatur T , gleicher Raumrichtung Ω , gleichem Ort $\mathbf{r}$ und gleicher Polarisationsrichtung $\mathbf{p}$. ϵ ist also für einen schwarzen Absorber hoch. Da sich das solare Spektrum und das Abstrahlungsspektrum des Absorbers nur wenig überlappen, kann man eine Stufenfunktion $\alpha(\lambda)$ so konstruieren, daß $\alpha(\lambda)$ im Spektralbereich der solaren Einstrahlung bis zu einer Grenzwellenlänge λ_C gleich 1 und für $\lambda > \lambda_C$ gleich 0 ist. Die Abstrahlungsverluste werden für $\lambda > \lambda_C$ unterdrückt. Der Absorber ist spektralselektiv. Selektive Absorber benötigen keine Strahlungskonzentration, um die Exergie der Nutzwärme im Vergleich zu derjenigen vom schwarzen Absorber zu vergrößern [106]. Daher können sie den direkten **und** diffusen Anteil der Solarstrahlung nutzen.

Die Verbesserung der Strahlungskonversion zu Wärme mit selektiven Absorbern wurde erstmals 1955 von H. TABOR, J. T. GEIGER und R. V. DUNKLE (s. [101] S.14) gezeigt. Seither wurde versucht, mit verschiedenen physikalischen Methoden die Stufenfunktion $\alpha(\lambda)$ annähernd zu verwirklichen. Die physikalischen Effekte, die man für die Herstellung selektiver Absorber verwendet, sind (vgl. [101] S.14ff) :

- Eigenschaften der elektronischen Bandstruktur (z. B. Bandlücke bei Halbleitern),

- Interferenzen in dünnen absorbierenden Schichten (z. B. Schichtenstapel aus Al_2O_3 und MoO_x = "AMA"-Schichten),
- Vielfachstreuung
 - an der Oberfläche einer Schicht (z. B. "gold smoke"),
 - im Volumen einer Schicht (z. B. "cermet").

Bei der praktischen Ausführung wird eine dünne selektiv absorbierende Schicht auf die Platine des Sonnenkollektors aufgebracht. Die Platine wird von einem Medium durchströmt, das die Nutzwärme abführt.

Als Beschichtungsverfahren setzt man elektrolytisches Abscheiden, Spritztechnik, Abscheiden aus der Gasphase ("chemical vapour deposition"), Aufstäuben durch Magnetron-Sputtern und Aufdampfen ein. Diese Verfahren zur Verwirklichung der Selektivität haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile [75]. Zusätzlich zur Selektivität müssen die Schichten in der praktischen Anwendung die Forderungen nach Temperatur- und Strahlungsbeständigkeit, mechanischer Stabilität, kostengünstiger Herstellung und guter Reproduzierbarkeit der physikalischen Eigenschaften erfüllen.

Vergleicht man die Eigenschaften der bisher hergestellten Schichten miteinander ([32], [75], [87], [101]), so erfüllen Cermet-Schichten die Forderungen insgesamt am besten. Bei den Cermet-Schichten ("ceramic metals") ist ein Metall fein dispergiert in eine Isolatormatrix eingeschlossen. Zusammen mit einem darunterliegenden Metallreflektor bildet das Cermet ein Absorber-Reflektor-Tandem (s. Kap. 3.2.). Während andere Schichttypen (z. B. AMA-Schichten [32]) zwar eine gute Absorption für die solare Strahlung (α_{solar} bis 0,9) aber einen zu hohen Emissionsgrad für $\lambda > \lambda_C$ haben ($\epsilon \approx 0,3$), sind mit den Cermet-Schichten ein guter solarer Absorptionsgrad ($\alpha_{\text{solar}} = 0,8$ bis 0,9) und ein niedriger Emissionsgrad ($\epsilon < 0,1$) erreichbar. Durch Variation des Metallanteils in der Matrix und der Schichtdicke kann λ_C verschoben und somit der vorgesehenen Betriebstemperatur angepaßt werden. Gesucht wird daher ein theoretischer Ansatz, der die optischen Eigenschaften des Cermets aus den Schichtparametern Metallgehalt und Dicke vorhersagen kann.

Zur Beschreibung des optischen Verhaltens von Cermets wurden bereits früh Theorien entwickelt, erstmals 1905 von J. C. MAXWELL-GARNETT ([69], [70]), um die Farberscheinungen bei Rubingläsern zu erklären. Seither ist diese Theorie erweitert, und neue theoretische Ansätze sind entwickelt worden (s. Kap. 5). Die verschiedenen Theorien liefern allerdings nicht übereinstimmende Werte für die optischen Konstanten des Cermets, so daß entschieden werden muß, welcher Ansatz die experimentellen Erfahrungen am besten beschreibt (s. Kap. 6).

In der vorliegenden Arbeit wurden Absorber-Reflektor-Tandems untersucht, bei denen eine Cu-Schicht den Reflektor und ein Cu-SiO₂-Cermet den Absorber bildete. Die Ziele der Untersuchungen waren :

- Die Tandemstrukturen müssen mit genau kontrollierten und reproduzierbaren Schichtparametern und mit homogener Elementverteilung in den Cermet-Schichten hergestellt werden (s. Kap. 3). Nur dann verfügt man über Proben, auf welche die Theorien zur Berechnung der optischen Konstanten anwendbar sind.
- Bisher wurde in der Literatur von den optischen Konstanten des Cermets nur der Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ von Tandemstrukturen mit den Ergebnissen aus den Theorien verglichen (s. z. B. [87]). Ein anderes Vorgehen war, die Cermet-Schichten auf ein Substrat zu bringen, das vom ultravioletten bis zum infraroten Spektralbereich durchlässig ist. An diesen Proben wurde die Transmission gemessen und mit theoretisch errechneten Werten verglichen (s. z. B. [23]). Diese Schichtanordnung entspricht aber nicht mehr der Tandemstruktur, welche für die Strahlungskonversion genutzt werden kann. Es mußte eine Methode entwickelt werden, die aus den Reflexionsgradmessungen an den Tandemstrukturen die optischen Konstanten der Cermetschicht liefert. Dazu wurde eine Apparatur aufgebaut, die erstmals das Ionenätzen der Cermet-Schicht, das ein stufenweises Abtragen mit kontrollierter Schichtdicke erlaubt, und die anschließende Reflexionsgradmessung an der Probe in situ ermöglichte (s. Kap. 4). Aus den Reflexionsgraden zu verschiedenen Einfallswinkeln der Strahlung und verschiedenen Cermet-Dicken wurden mit einem Suchalgorithmus



die optischen Konstanten bestimmt und mit den theoretischen Werten verglichen (s. Kap. 6).

- Die Cermet-Schichten mußten für ihren Einsatz als selektive Solarabsorber hinsichtlich ihres Metallgehaltes und ihrer Schichtdicke optimiert werden. Dies wurde erstmals auf der Grundlage experimentell ermittelter optischer Konstanten durchgeführt (s. 6.5.).
- Die Temperaturbeständigkeit der Cermet-Schichten mußte geprüft werden. Dazu wurden die Tandemstrukturen einer Temperbehandlung unterzogen und vorher sowie nachher mit der Methode der Auger-Tiefenprofilanalyse und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. Kap. 7).

3. Präparation der Schichten

3.1. Übersicht der Herstellungsmöglichkeiten

Die bisher untersuchten dünnen Cermet-Schichten wurden auf verschiedene Weise hergestellt. Grundsätzlich lassen sich alle Methoden zur Erzeugung dünner Schichten, nämlich Aufdampfen, chemische Gasphasenabscheidung und Aufstäuben auch für die Herstellung von Cermets verwenden. Als Beispiele für die unterschiedlichen Herstellungsweisen und kolloidalen Mischungen seien genannt :

- Gleichzeitiges Verdampfen aus zwei thermischen Verdampfern von Cu und PbJ_2 [108], Au und SiO_2 [48] ;
- Gleichzeitiges Verdampfen aus zwei Elektronenstrahlverdampfern von Ni und Al_2O_3 [24], Au, Ag oder Cr und Al_2O_3 oder $MgO \cdot Al_2O_3$ (Spinel), Ni und SiO_2 , Ni und MgO [84] ;
- Gleichzeitiges Verdampfen aus einem thermischen Verdampfer und einem Elektronenstrahlverdampfer von Au und SiO_2 [21] ;
- Kathodenzerstäubung mit hochfrequenter Stromversorgung von Cr und SiO [120], Ag oder Au und SiO_2 [23] ;
- Magnetronzerstäubung von Pt und Al_2O_3 [121].

Außerdem wurde ein Cermet aus Ni und Al_2O_3 durch aufeinanderfolgendes elektrochemisches Beschichten hergestellt, indem in die Poren der zuvor abgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht Ni eingelagert wurde [46].

Als Substrat für die Proben werden meist Glas- oder Quarzplättchen ([21], [23], [24], [48], [73]) sowie Stahlblech oder Kupferblech [121] verwendet.

3.2. Aufbau der Schichten

Die optische Selektivität der präparierten Schichten wird durch einen Absorber-Reflektor-Aufbau verwirklicht (s. Abb. 1). Dabei liegen zwei Schichten übereinander.

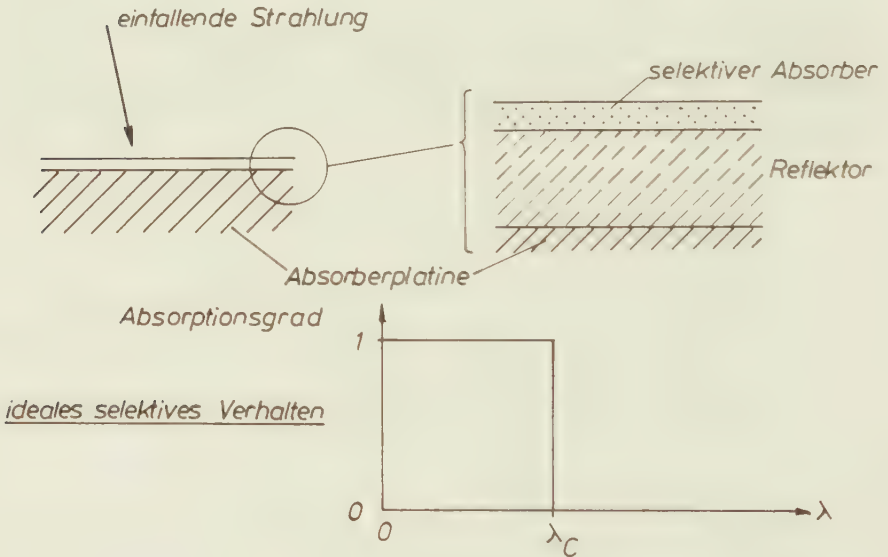


Abbildung 1 : Wirkungsweise eines Absorber-Reflektor-Tandems

Die oberste Schicht absorbiert jene Strahlung möglichst vollständig, deren Wellenlänge kleiner als die Wellenlänge λ_C ist. Für Strahlung von der Wellenlänge größer als λ_C ist die oberste Schicht im Idealfall durchsichtig und die optische Eigenschaft der darunterliegenden Reflektorschicht wird bestimmend für das optische Verhalten des Gesamtaufbaus. Für eine Schicht gilt als

Folge des Energieerhaltungssatzes :

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (3.1)$$

$\alpha(\lambda)$ = spektraler Absorptionsgrad,

$\rho(\lambda)$ = spektraler Reflexionsgrad,

$\tau(\lambda)$ = spektraler Transmissionsgrad.

Für eine ausreichend dicke Reflektorschicht gilt $\tau(\lambda) \rightarrow 0$. Das Kirchhoffsche Gesetz lautet :

$$\alpha(\lambda, T, \Omega, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \varepsilon(\lambda, T, \Omega, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (3.2)$$

$\alpha(\lambda)$ = Absorptionsgrad,

$\varepsilon(\lambda)$ = Emissionsgrad,

λ = Wellenlänge der Strahlung,

T = Temperatur des Körpers,

Ω = Raumrichtung,

$\mathbf{r}$ = Ort der Absorption bzw. Emission,

$\mathbf{p}$ = Polarisationsrichtung.

Demnach folgt :

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - \rho(\lambda) \quad (3.3)$$

Eine Schicht mit hohem Reflexionsgrad emittiert also wenig Strahlung.

Die dargestellte Wirkungsweise des Absorber-Reflektor-Aufbaus entspricht also dem Prinzip des "schwarzen Spiegels" ("dark mirror", s. [101]), bei dem eine selektive Absorberschicht über einem Reflektor liegt, der für die großen Wellenlängen der infraroten Abstrahlung gut reflektiert.

Bei der praktischen Ausführung besteht die Absorberschicht aus dem Cermet und die Reflektorschicht aus massivem Metall oder einem Metallfilm. Die Metallschicht muß einen hohen Reflexionsgrad für Wellenlängen größer als $2 \mu\text{m}$ haben. Vergleicht man die Reflexionsgrade von Metallfilmen für senkrechten Strahlungsein-

fall, so erkennt man, daß Au, Ag, Cu und Al ab etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlänge die höchsten Reflexionsgrade besitzen (s. [57], [64], [110]).

Tabelle 1 : Reflexionsgrade von Cu und Al bei Raumtemperatur

λ = Wellenlänge der Strahlung

$n-ik$ = komplexer Brechungsindex

$\rho(\lambda)$ = Reflexionsgrad

Kupfer

$\lambda[\mu\text{m}]$	n	$-k$	$\rho(\lambda)$	$\lambda[\mu\text{m}]$	n	$-k$	$\rho(\lambda)$
1,03	0,43	5,6	0,948	3,05	0,90	14,6	0,983
1,53	0,53	8,0	0,953	3,25	1,80	16,4	0,974
1,75	0,83	9,5	0,946	3,59	1,39	18,9	0,985
2,00	0,25	11,7	0,993	4,20	1,92	22,8	0,985
2,28	1,03	14,6	0,981				

Aluminium

$\lambda[\mu\text{m}]$	n	$-k$	$\rho(\lambda)$
0,95	1,75	8,50	0,910
2,00	2,30	16,50	0,968
2,50	3,22	20,30	0,970
3,00	4,41	24,20	0,971
4,00	5,97	30,30	0,975

Wegen des niedrigeren Materialpreises sind Cu und Al als Reflektorbeschichtungen vorzuziehen. Cu besitzt gegenüber Al den Vorteil, daß es im Bereich der langwelligen Strahlung einen um ca. 0,01 höheren Reflexionsgrad und damit einen niedrigeren

Emissionsgrad hat. Die Formel für den thermischen Wirkungsgrad η eines Absorbers ist :

$$\eta = Q(T_A) / f \cdot \sigma \cdot T_S^4 = \bar{\alpha} - (1/f) \cdot (T_A^4 / T_S^4) \cdot \bar{\epsilon} \quad (3.4)$$

Q = in Wärme konvertierte Strahlungsleistung,

$$\bar{\alpha} = \int_0^{\infty} \alpha(\lambda) \cdot G(\lambda) d\lambda / \int_0^{\infty} G(\lambda) d\lambda =$$

= integraler solarer Absorptionsgrad,

$G(\lambda)$ = solare spektrale Bestrahlungsstärke am Ort des Absorbers ($G(\lambda) \approx L_\lambda(T_S)$),

$$\bar{\epsilon}(T_A) = \int_0^{\infty} \alpha(\lambda) \cdot L_\lambda(T_A) d\lambda / \sigma T_A^4 =$$

= integraler Emissionsgrad des Absorbers,

$L_\lambda(T_A)$ = spezifische Ausstrahlung des schwarzen Strahlers,

f = $2,166 \cdot 10^{-5}$ = geometrischer Verdünnungsfaktor der solaren Strahlung,

T_A = Absorbertemperatur,

T_S = Temperaturäquivalent der solaren Strahlung.

Neben $\bar{\epsilon}$ wächst auch der Vorfaktor bei $\bar{\epsilon}$ mit der Absorbertemperatur. Für $T_A = 500$ K beträgt er ungefähr 2,7. Mit zunehmender Absorbertemperatur ist es also nötig, einen kleinen Emissionsgrad $\bar{\epsilon}$ zu haben, um einen möglichst großen Wirkungsgrad zu erreichen. Cu verfügt außerdem im Bereich maximaler solarer Einstrahlung ($\lambda_{\max} = 0,5 \mu\text{m}$, s. z. B. [50]) über einen geringeren Reflexionsgrad als Al (s. Abb. 2).

Wenn nun im Cermet jener Teil der solaren Strahlung, welcher im Spektralbereich $\lambda < 0,6 \mu\text{m}$ auftritt, nicht vollständig absorbiert wird, so wird im Vergleich zum Al-Reflektor beim Cu-Reflektor ein größerer Anteil dieser durchtretenden Strahlung absorbiert statt reflektiert. Cu verbessert demnach in diesem Wellenlängenbereich die Absorption. Aus den dargelegten Gründen wurde Cu als Reflektormaterial gewählt.

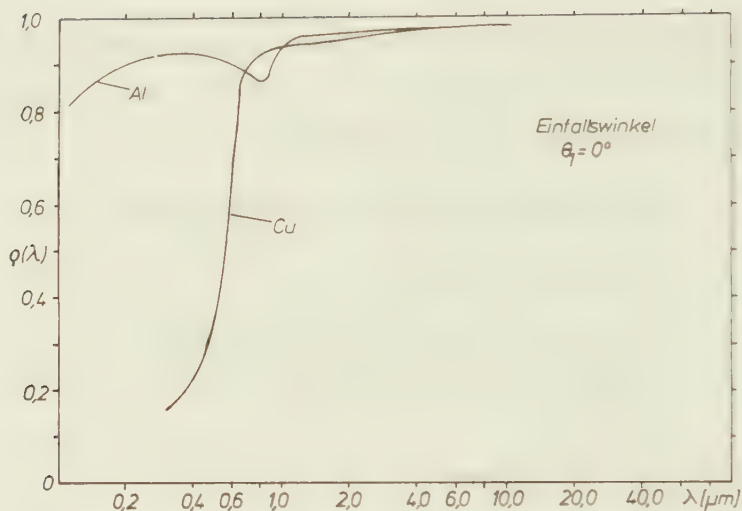


Abbildung 2 : Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ für Cu und Al

Um die optischen und festkörperphysikalischen Untersuchungen zuverlässig durchführen zu können, muß unter anderem der Einfluß von Oberflächenrauigkeiten ausgeschaltet werden. Vor allem Metallfilme sind wegen ihres hohen Absorptionskoeffizienten in ihrem optischen Verhalten besonders von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig [110]. Daher wurden als Substrate Diaglasplättchen verwendet. Eine 230 nm dicke Cu-Schicht, die auf ein gereinigtes Diaglas aufgedampft worden war, wurde mittels eines mechanischen Abtastgerätes mit Diamantspitze (SLOAN Dektak II) untersucht. Mit diesem Gerät lassen sich Unebenheiten von einigen nm nachweisen. Die aufgedampfte Schicht zeigt eine sehr geringe Rauhtiefe von maximal 10 nm [39]. Vorausgesetzt, daß die Transmission durch die Cu-Schicht im untersuchten Wellenlängenbereich von 0,3 bis 2,7 μm (s. 4.3.) kleiner als 10^{-3} sein soll, genügt z. B. für die Wellenlänge von 2,28 μm eine Schichtdicke von ca. 90 nm. Mit einer Mikrowaage ("semimicrobalance") und einem Tolansky-Interferometer wurde von M. S. BLOIS jr. et al. festgestellt, daß durch Bedampfen bei einer Schichtdicke von 300 nm die Massendichte von massivem Cu erreicht wird [16].

Um sicher die optischen Eigenschaften von massivem Cu zu haben, wurde deswegen der Cu-Reflektor 300 nm dick aufgedampft.

Bei der Wahl der Dielektrikumsmatrix für das Cermet muß folgendes beachtet werden :

- Der Brechungsindex für jene Wellenlängen, bei denen das Cermet die solare Strahlung absorbiert, sollte im Idealfall gleich 1 sein. Eine Abweichung von $n = 1$ führt zu Reflexionsverlusten an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Cermet, die z. B. für $n = 1,5$ und senkrechter Einstrahlung einen Wert von 4 % ergeben. Eine möglichst kleine Abweichung ist besonders dann wichtig, wenn auf dem Cermet eine dünne Schicht des Dielektrikums zur Vermeidung von chemischen Reaktionen zwischen Cermet und Restgas abgeschieden werden soll.
- Das Dielektrikum muß im Bereich der Wellenlängen größer $2 \mu\text{m}$ möglichst verschwindende Absorption haben, damit es nicht einen Beitrag zu Emissionsverlusten leistet.
- Es soll chemisch widerstandsfähig und hochtemperaturbeständig sein.
- Für die Herstellung des Cermets muß es in großer Reinheit verfügbar und billig sein. Durch den Verdampfungsvorgang darf es seine physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht ändern.

Tabelle 2 : *Brechungsindizes und Reflexionsverluste verschiedener Dielektrika bei Raumtemperatur*

Material	$\lambda[\mu\text{m}]$	n	Reflexionsverluste in % der einfallenden Intensität
SiO ₂	0,5	1,46	18,7
Al ₂ O ₃	0,5	1,77	27,8
MgO	0,5	1,74	27,0

Die Reflexionsverluste wurden für isotrope Bestrahlung und für eine Grenzfläche Vakuum/Dielektrikum nach der Näherungsformel :

$$R = |n_{DK} - n| / (n_{DK} + n) \quad (3.5)$$

n_{DK} = Brechungsindex des Dielektrikums,

$n = 1$ = Brechungsindex des Vakuums,

$n, n_{DK} \in \mathbb{R}$,

errechnet. Der Wert der optischen Konstanten für das Dielektrikum ist die untere Grenze für den Realteil des komplexen Brechungsindex des Cermets (s. 5. und 6.4.).

Hohe Reflexionsverluste beim reinen Dielektrikum führen deswegen auch zu hohen Reflexionsverlusten an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Cermet.

Der praktische Herstellungsprozeß einer selektiven Schicht soll kostengünstig sein. Daher muß die Anzahl der Komponenten in der Schicht klein und ihr Aufbau einfach sein, um den apparativen Aufwand in wirtschaftlichen Grenzen zu halten. Es ist somit zweckmäßig, als Metallanteil im Cermet das gleiche Element wie für den Reflektor zu verwenden, weil dann unmittelbar nach dem Aufbringen des Reflektors die Herstellung des Cermets erfolgen kann. Deshalb wurde folgender Schichtaufbau von unten nach oben gewählt :

- Cu-Schicht als Reflektor mit einer Dicke von ca. 300 nm ;
- Cermet aus Cu und SiO_2 mit verschiedenem Metallanteil von 10 bis 50 Volumenprozent und verschiedener Dicke bis maximal 220 nm ;
- eventuell eine Schicht aus SiO_2 zum Schutz gegen Reaktionen mit dem Restgas ($p \approx 10^{-5}$ hPa) oder als Vergütungsschicht, um die Reflexionsverluste im Wellenlängenbereich maximaler solarer Strahlungsleistung zu verringern.

3.3. Apparatur zur Schichtherstellung

3.3.1. Übersicht zur Gesamtapparatur

Die Schichten werden in einem Vakuumrezipienten hergestellt, welcher mit einem Turbopumpstand bis auf $2 \cdot 10^{-6}$ hPa evakuiert werden kann. Eine kupferne Kühlschlange mit flüssigem Stickstoff verbessert das Vakuum im Rezipienten auf ca. $8 \cdot 10^{-7}$ hPa, wenn sie mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Der Rezipient besteht aus Bodenplatte und Glocke, die um ca. 40 cm hochgezogen werden kann, damit alle Einbauten gut zugänglich sind. Ein Flansch in der Glocke trägt den Elektronenstrahlverdampfer (ESV). Der thermische Verdampfer ist auf der Grundplatte aufgebaut (s. Abb .3). In der Mitte der Grundplatte befindet sich eine Drehdurchführung, auf deren Achse ein Träger mit zwei Substrathaltern befestigt ist. Beide Substrathalter sind wegen der besseren Wärmeleitung aus Cu und tragen auf ihrer Oberseite Mantelheizleiter. Die Halter sind bis ca. 750 K heizbar. Ihre Temperatur wird mit Ni/NiCr-Thermoelementen gemessen. Die Verdampfungsraten und die verdampfte Materialmenge werden durch zwei Schwingquarzmeßköpfe kontrolliert. Der ESV, die Quarzmeßköpfe und die Hochstromzuführung zum thermischen Verdampfer werden wassergekühlt.

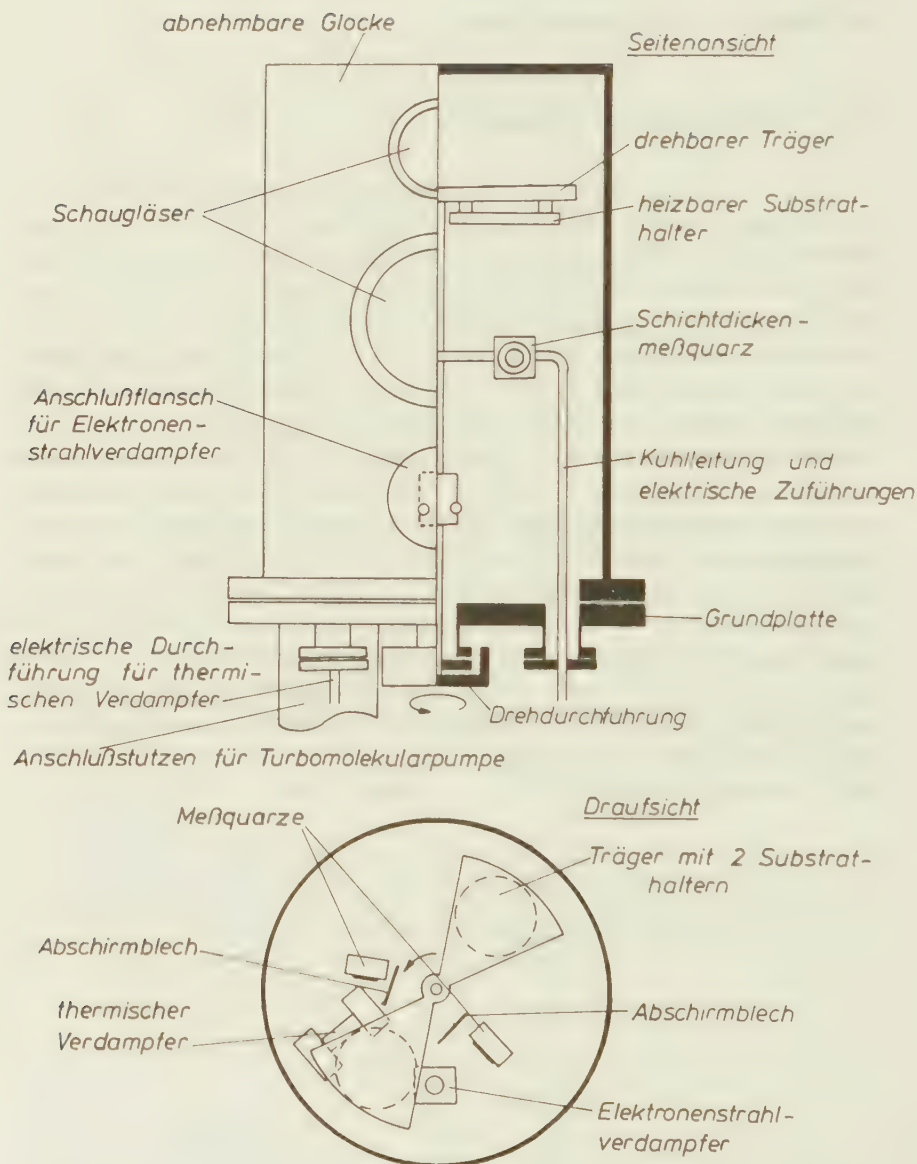


Abbildung 3 : Schemazeichnung der Aufdampfapparatur

3.3.2. Verdampfungsquellen

Kupfer hat bei Normaldruck seinen Schmelzpunkt bei 1355 K und bei 300 K eine Dichte von $8,96 \text{ g/cm}^{-3}$. Der Sättigungsdampfdruck p_s in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt (s. [4] S. 30).

Tabelle 3 : *Dampfdruck von Cu*

p_s [hPa]	T [K]
10^{-7}	1082
10^{-6}	1152
10^{-5}	1218
10^{-4}	1307
10^{-3}	1413
10^{-2}	1545

Die Bedampfungsraten, die erzielt werden sollen, liegen bei etwa $0,5 \text{ nm/s}$. Dies entspricht einem Dickenzuwachs auf dem Substrat von ungefähr ein bis zwei Monolagen Cu pro Sekunde. Eine Monolage hat eine Dichte von etwa $10^{15} \text{ Atome/cm}^2$. Die kinetische Gastheorie liefert eine Beziehung für die Wandstoßrate v_A von Teilchen (s. [4] S. 3). Zur Abschätzung werden die Wandstoßraten von Cu berechnet (s. Tabelle 4).

Tabelle 4 : *Wandstoßraten von Cu*

T[K]	$v_A [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$
1080	$1 \cdot 10^{13}$
1150	$1 \cdot 10^{14}$
1220	$1 \cdot 10^{15}$
1310	$1 \cdot 10^{16}$

Nimmt man an, daß die Haftwahrscheinlichkeit für das Cu-Atom, welches auf das Substrat auftrifft, 1 beträgt, so muß für die gewünschte Aufdampfrate der Verdampfer mit einer Temperatur

zwischen 1200 K und 1300 K betrieben werden.

Das Verdampferschiffchen, welches das Cu aufnimmt, besteht aus Mo-Blech. Mo hat einen Schmelzpunkt von 2894 K und bildet mit Cu keine niedrigschmelzenden Legierungen. Das Mo-Schiffchen wird von Cu allerdings nicht benetzt. Dies führt im Schiffchen zur Bildung eines Cu-Tropfens. Eine ebene Oberfläche des Verdampfungsgutes wäre vorzuziehen, weil sie einen höheren Teilchenfluß liefert. Unter jenen Materialien, aus denen Verdampferschiffchen hergestellt werden, ist jedoch Mo die beste Wahl (s. [4] S. 45). Das 50 mm lange und 15 mm breite Schiffchen ist aus 0,3 mm dicken Mo-Blech gefertigt. Es ist zwischen zwei Cu-Elektroden eingespannt. Eine Elektrode liegt auf Massepotential, die andere wassergekühlte Elektrode auf einem regelbaren Potential von maximal 6 V. Die höchste Stromstärke beträgt etwa 500 A. Eine von Hand oder elektronisch regelbare Phasenanschnittschaltung (PAS, Typ AEG Thyrovar ITEAL 220-26) versorgt den Transformator, der die Netzspannung auf die Versorgungsspannung des Verdampferschiffchens herabsetzt. Eine Vollwellentaktsteuerung (AEG Thyrotakt ITW 220-24) anstelle der PAS erwies sich als nicht zweckmäßig, da diese zu starken Schwankungen der Verdampfertemperatur im Rhythmus der Taktfrequenz führte. Die folgende Tabelle zeigt den Dampfdruck p_S von SiO_2 ([4] S. 71 u. 72).

Tabelle 5 : Dampfdruck von SiO_2

p_S [hPa]	T[K]
10^{-5}	1200
10^{-4}	1300
10^{-3}	1400

Nimmt man an, daß SiO_2 als nichtdissoziiertes Molekül abdampft, dann kann man wiederum mit der kinetischen Gastheorie die Wandstoßraten v_A berechnen.

Tabelle 6 : Wandstoßraten von SiO_2

T[K]	$v_A [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$
1200	$1,0 \cdot 10^{15}$
1300	$0,9 \cdot 10^{16}$
1400	$0,9 \cdot 10^{17}$

Für die Haftwahrscheinlichkeit 1, eine Monolagendichte von etwa 10^{15} cm^{-2} und einer Sollrate von $0,5 \text{ nm s}^{-1}$ muß SiO_2 auf ca. 1200 K erhitzt werden.

SiO_2 schlägt sich in gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung wie im Verdampfungsgut auf dem Substrat nieder, da bei einem SiO_2 -Dampfdruck von 10^{-5} hPa und einer Temperatur von 1200 K der Dissoziationsdampfdruck (Partialdruck) von Sauerstoff mit 10^{-25} hPa außerordentlich klein ist ([4] S. 73). Das verwendete SiO_2 enthält insgesamt weniger als einige ppm an Verunreinigungen.

SiO_2 hat mit $1,38 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 300 K gegenüber z. B. Cu mit $398 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ eine wesentlich kleinere Wärmeleitfähigkeit. Da SiO_2 bei der Verdampfungstemperatur außerdem nicht flüssig ist, trägt keine Konvektion zum Wärmefluß bei. Die spezifische Wärme pro Volumen ist bei 300 K für SiO_2 $1698 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ und für Cu $3458 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$. Mit einem Verfahren, bei dem erst die Wärme auf SiO_2 übertragen werden muß, dauert der Aufheizprozeß zu lange. Die Erhöhung der Tiegeltemperatur, die den Temperaturgradienten zwischen Tiegel und SiO_2 vergrößert, ist durch die Schmelztemperatur des Tiegelmateri als begrenzt und kann die Auswirkung der geringen Wärmeleitfähigkeit nicht ausgleichen. Zudem ist die Regelung der Verdampfungsrate schwierig, weil die unzureichende Wärmezufuhr zwischen Tiegel und SiO_2 im Verhältnis zur Verdampfungswärme das schnelle Reagieren auf Ratenschwankungen erschwert.

Es ist daher notwendig, die Verdampfungsleistung unmittelbar im SiO_2 abzusetzen. Das geschieht durch einen Elektronenstrahlverdampfer (VARIAN VT 922), der eine maximale Leistung von 3 kW zur Verfügung stellen kann (s. Abbildung 4).

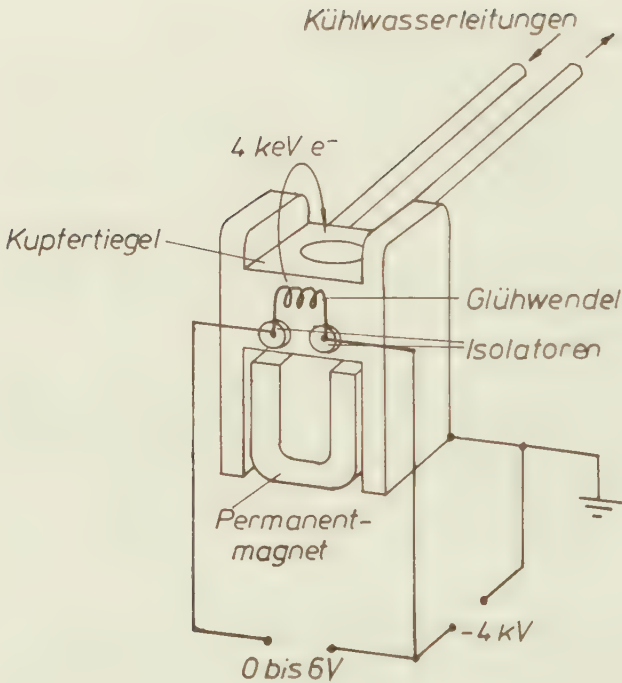


Abbildung 4 : Schemazeichnung des Elektronenstrahl-verdampfers

Das Verdampfungsgut befindet sich in einem wassergekühlten geerdeten Kupfertiegel. Durch Glühemission aus einer Wolframwendel, die auf -4 kV liegt, werden Elektronen frei, im elektrischen Feld beschleunigt und durch das Magnetfeld um ca. 270° umgelenkt. Durch diese Umlenkung ist der Überschneidungsbereich zwischen dem Strom der verdampften Teilchen und den Elektronen gering. Dadurch wird die Häufigkeit elektroneninduzierter chemischer Reaktionen zwischen Dampf und Restgas vermindert. Die Leistung wird durch den Heizstrom der Glühwendel geregelt. Der Durchmesser des Elektronenstrahls beträgt nach Beobachtung des Brennflecks ca. 3 mm . Der Strahl kann lateral

ca. 5 mm verschoben werden, wenn dem Beschleunigungsfeld ein zusätzliches elektrisches Feld von maximal 400 V überlagert wird.

3.3.3. Schichtdicken – und Ratenmessung

Neben der Substrattemperatur sind bei vorgegebenen Materialien und festgelegtem Schichtaufbau die Schichtdicke und die Aufdampftrate frei wählbare Parameter. Da die Schichtdicke die Phase der interferierenden Wellenzüge mitbestimmt und die Größe der Extinktion beeinflusst, muß die Dicke genau bekannt sein. Die absolute Größe der Raten hat Einfluß auf den Wachstumsmodus der Schicht. Das Verhältnis der Raten der beiden Verdampferquellen ist ein Maß für den Anteil der Materialkomponenten im Cermet. Deswegen müssen die Raten gemessen und zeitlich konstant gehalten werden.

Für die Raten- und Dickenmessung wurde die Schwingquarzmeßtechnik eingesetzt. Ein AT-geschnittenes (s. z. B. [98]) beidseitig silberbedampftes Quarzscheibchen wird in einem wassergekühlten Meßkopf gelagert. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes von 6 MHz führt es Scherschwingungen aus. Die Resonanzfrequenz dieser Schwingung ist abhängig von der Scheibchenmasse. Wird die Massenbelegung des Quarzes durch Bedampfen erhöht, so ändert sich seine Resonanzfrequenz. Die Frequenzänderung, die von einem Meßgerät (LEYBOLD-HERAEUS XTC) ermittelt wird, ist somit ein proportionales Maß für die Massenzunahme. Unter der Voraussetzung, daß die Dichte der aufgedampften Schicht der vom massiven Material gleich ist, wird über die Dichte die Schichtdicke errechnet. Diese Voraussetzung ist nach Prüfung der Dicke an einer Schichtkante mit dem bereits erwähnten mechanischen Abtastgerät (s.3.3.) mit einer Meßgenauigkeit von 7 % für die verdampften Materialien erfüllt. Bei einem gut temperaturstabilisierten Quarz ist die Frequenzmessung auf einige Hz genau mit einem Meßtakt von 5 Hz möglich, so daß selbst für spezifisch leichte Materialien (SiO_2 : Dichte = $2,20 \text{ g/cm}^3$) eine Auflösung von 0,5 nm erreicht wird.

Beide Quarzmeßköpfe müssen so abgeschirmt werden, daß sich jeweils nur Dampf einer einzigen Quelle auf ihnen niederschlägt. Die Abschirmung darf jedoch den gesamten Dampfstrom nicht merklich behindern. Erreicht wird dies durch Bleche, deren Stellung so eingerichtet wird, daß beide Bedingungen erfüllt sind. Eine Überprüfung der Abschirmung mit jeweils nur einem eingeschalteten Verdampfer und bei Betrieb beider Meßköpfe ergab, daß der Fehler am Meßkopf für den SiO_2 -Verdampfer durch den Cu-Dampf maximal 2 % und umgekehrt jener des Cu-Meßkopfes durch den SiO_2 -Strom maximal 1 % beträgt. Der höhere Meßfehler für den SiO_2 -Meßkopf erklärt sich daraus, daß sich Fehler in der Quarzfrequenz wegen der geringeren Dichte von SiO_2 bei der Umrechnung von Frequenz in Schichtdicke stärker auswirken.

Da die Quarzmeßköpfe jeweils nur vom Dampfstrom einer Quelle beaufschlagt werden dürfen, der Ort des Substrats aber für beide Teilchenströme erreichbar sein muß, kann nicht, wie sonst beim Bedampfen mit einem Material üblich, der Meßquarz in unmittelbarer Nähe des Substrats angebracht werden. Also wird zunächst von den Quarz-Schichtdickenmeßgeräten nicht die Dickenzunahme auf dem Substrat, sondern eine um einen konstanten Geometriefaktor verschiedene angezeigt. Um den Geometriefaktor ermitteln zu können, wurde am Ort des Substrats ein dritter Quarzmeßkopf angebracht. Die Schichtdicke auf diesem Meßquarz ("Quarz III") wurde mit derjenigen verglichen, welche die Meßgeräte für die Meßquarze ("Quarz I und II") anzeigten, die ausschließlich von einer Quelle bedampft wurden. Zunächst wurde aus einer Meßserie die Cu-Bedampfung ermittelt :

$$d_{\text{III}} / d_{\text{I}} = 0,449 \pm 0,004$$

d_{III} = Schichtdicke auf Quarz III,

d_{I} = Schichtdicke auf Quarz I (Cu-Quelle).

Für die SiO_2 -Bedampfung wurde zuerst SiO_2 -Granulat mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von ca. 4 mm verwendet. Dabei erwiesen sich die in einer Meßserie ermittelten Geometriefaktoren als ratenabhängig. Zudem schwankte ihr Absolutwert um

bis zu 100 %. Diese starken Abweichungen kommen daher, daß der Elektronenstrahl des Verdampfers im Lauf des Verdampfungsvorgangs nacheinander verschiedene SiO_2 -Körner erfaßt. Beim Übergang von einem zum anderen Korn ändern sich Lage und Ausrichtung der abdampfenden Oberfläche. Das führt zur Änderung der räumlichen Verdampfungscharakteristik ("Verdampfungskeule") und somit zu einem anderen Geometriefaktor.

Um die Verdampfungscharakteristik unabhängig von der Form des Verdampfungsgutes zu machen, wurde 15 mm über dem Tiegel eine Lochblende aus Cu mit einem Lochdurchmesser von 11,5 mm angebracht. Diese Anordnung gleicht einer Knudsen-Zelle [4]. Der Lochdurchmesser ist kleiner als die mittlere freie Weglänge der verdampften Teilchen, was zu einer Homogenisierung des Teilchenflusses im Formationsraum und zu einer gut reproduzierbaren Verdampfungscharakteristik führt. Durch die Blende wurde allerdings der Elektronenstrahl abgelenkt, so daß dieser auch die Blende traf und zum Verdampfen brachte.

Eine stabile Ausstrahlungscharakteristik brachte die Maßnahme, das SiO_2 -Granulat durch ebene SiO_2 -Plättchen von $5 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$ zu ersetzen. Das SiO_2 -Plättchen befindet sich unmittelbar über dem Tiegel des ESV in einer Gabel aus Cu-Blech. Die Gabel liegt auf Massepotential und eine Cu-Bandage am Rande des SiO_2 -Plättchens verbessert die Abführung der elektrischen Ladung, die der Elektronenstrahl auf das isolierende SiO_2 transportiert. Damit zu Beginn jedes Verdampfungsvorganges ein Stück ebener, kraterfreier SiO_2 -Oberfläche verfügbar ist, ohne das SiO_2 -Plättchen austauschen zu müssen, kann die Gabel von außerhalb des Rezipienten verschoben werden. Weil nun immer eine ebene und gleich ausgerichtete Oberfläche vorhanden ist, ist die Charakteristik stabil und der Geometriefaktor gut reproduzierbar. Es ergab sich :

$$d_{\text{III}} / d_{\text{II}} = 0,615 \pm 0,025$$

d_{II} = Schichtdicke auf Quarz II (SiO_2 -Quelle).

Die Geometriefaktoren wurden nochmals beim gleichzeitigen Betrieb beider Verdampfer überprüft. Ein Quarzplättchen, dessen Schwingungsfrequenz vorher gemessen worden war, wurde gleichzeitig mit SiO_2 und Cu bedampft. Aus der Abnahme der Schwingungsfrequenz, die nach dem Bedampfen gemessen wurde, wurde die Massenbelegung bestimmt. Diese wird verglichen mit jener, die sich gemeinsam aus den Ergebnissen von Quarz I und II sowie den ermittelten Geometriefaktoren errechnete. Die Werte stimmen bis auf eine gesamte Abweichung von 5 % überein [39].

3.3.4. Regelung der Verdampfer

Aus der Tabelle 3 und 5 ist zu entnehmen, daß sich bei einer Temperatursteigerung um 70 K bzw. 100 K die Verdampfungsrate jeweils verzehnfacht.

Der Cu-Verdampfer nutzt die Joule'sche Wärme, d. h. die zugeführte Leistung ist proportional zum Quadrat des Stromes aus dem Transformator. Das Schiffchen und das Verdampfungsgut werden vollständig erwärmt. Die Wärmekapazität von beiden gleicht kurzzeitige Schwankungen in der Leistungszufuhr aus.

Die Leistung, welche beim ESV auf das SiO_2 gelangt, ist bei konstanter Spannung proportional dem Elektronenstrom aus der Glühemission. Die Größe dieses Elektronenstroms berechnet sich nach der Richardson-Gleichung (s. [30] Bd. 8, S. 21) :

$$i = C \cdot T^2 \cdot \exp(-b/kT) \quad (3.6)$$

i = Elektronenstromdichte in $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,

k = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$,

T = Temperatur der Glühwendel,

b = 4,52 eV für Wolfram,

C = $60 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$.

So führt z. B. eine Zunahme der Wendeltemperatur von 2000 K auf 2100 K zu einer vierfachen Elektronenstromdichte. Die Temperatur der Glühwendel wird vorbestimmt von der zugeführten

elektrischen Leistung. Durch den Elektronenstrahl wird die Verdampferleistung unmittelbar in ein kleines Volumen des SiO_2 eingebracht. Da der Wärmeleitungskoeffizient von SiO_2 klein ist, erwärmt sich das kleine Volumen, das nur eine geringe Wärmekapazität besitzt, rasch. Schwankungen der Leistungszufuhr werden kaum ausgeglichen.

Um homogene Cermets mit definiertem Metallgehalt herstellen zu können, muß das Verhältnis der Aufdampfraten beider Quellen eindeutig einstellbar und konstant sein. Allerdings hängen die Verdampferleistungen stark von der Temperatur und damit vom Strom durch das Verdampferschiffchen bzw. die Glühwendel ab. Insbesondere beim ESV stellt das Einhalten einer konstanten Rate hohe Anforderungen. Deswegen wurde für beide Quellen eine elektronische Regelung der Rate angewendet. Die benutzten Quarzschichtdickenmeßgeräte messen Schichtdicke und Aufdampfrate. Sie verfügen zudem über eine programmierbare elektronische Regelung, die folgende Aufgaben übernimmt :

- Aufheizen der Verdampfer bis zum Schmelzen des Materials,
- Einhalten einer voreingestellten Rate,
- Abschalten der Verdampfer bei Erreichen der eingegebenen Endschichtdicke.

Die elektrischen Versorgungen der Verdampfer werden über Spannungsausgänge der Schichtdickenmeßgeräte angesteuert. Diese Ausgänge liefern die Steuerspannung in diskreten Schritten. Die Höhe der absoluten Spannung wurde durch eine in Serie geschaltete Konstantspannungsquelle, und die Größe der Spannungsschritte durch Spannungsteiler den Erfordernissen der Verdampferversorgungen angepaßt.

Die Regler haben eine PI-Charakteristik (s. z. B. [91]). Bei der vorliegenden Anwendung ist die tatsächliche Rate die Regelgröße X, die vorgegebene Rate die Führungsgröße W und die Steuerspannung für die Verdampferversorgung die Stellgröße Y. Für einen PI-Regler wird die Stellgröße Y folgendermaßen gewonnen :

$$Y(t) = K_P \cdot D(t) + K_I \cdot \int_0^t D(t') dt' \quad (3.7)$$

$$D(t) = W(t) - X(t) =$$

= augenblickliche Regelabweichung,

t = Zeitvariable,

K_P = Vorfaktor für Proportionalanteil,

K_I = Vorfaktor für Integralanteil.

Der gesamte Regler muß die Bedingungen erfüllen :

- zeitliche Stabilität, also Verhinderung von Schwingungen in der Regelgröße,
- schnelles Abklingen der Regeldifferenz D(t),
- gutes Führungsverhalten : $\lim(D(t)) = 0$ für $t \rightarrow \infty$,
- gutes Störverhalten.

Damit diese Vorgaben verwirklicht werden können, wurde das Verhalten der gesamten Regelstrecke des Cu-Verdampfers genauer untersucht [51]. Die Linearität der Regelstrecke wurde überprüft und ist um den vorgesehenen Arbeitspunkt im Bereich einer Aufdampfrate von $0,1 \text{ nms}^{-1}$ bis $2,0 \text{ nms}^{-1}$ gewährleistet. Der zeitliche Anstieg der Aufdampfrate bei einer plötzlichen Erhöhung der Steuerspannung ("Sprungantwort") zeigt das Verhalten eines PT₁-Gliedes mit einem vorgeschalteten Totzeitglied [91]. Durch die Kurve der Sprungantwort ist die Regelstrecke vollständig beschrieben. Aus dem absoluten Verlauf der Kurve wurde nach den empirischen Einstellregeln [91] der Wertebereich für K_P und K_I abgegrenzt. Um feststellen zu können, ob ein Differentialanteil Y_D(t) bei der Berechnung der Stellgröße Y(t) nach

$$Y_D(t) = K_D \cdot \partial/\partial t [D(t)] \quad (3.8)$$

K_D = Vorfaktor für Differentialanteil

sich auf die Güte der Regelstrecke auswirkt, wurde durch Programmierung eines Rechners (KAP 1000 von KONTRON) ein PID-

Regler verwirklicht [51]. Dazu wurden in der Formel zur Bestimmung der Regelgröße Y das Integral durch eine Summe und der Differentialquotient durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Der Rechner erhält über einen Datenbus die augenblickliche Rate vom XTC und bestimmt mit einer wählbaren Taktzeit die Stellgröße Y gemäß [96] :

$$Y = Y' + K_P \cdot (E_2 - E_1) + K_I \cdot E_2 + K_D \cdot (E_2 - 2 \cdot E_1 + E_0) \quad (3.9)$$

Y' = letzte Stellgröße,
 E_2 = augenblickliche Regelabweichung,
 E_1 = letzte Regelabweichung,
 E_0 = vorletzte Regelabweichung.

Die Parameter K_I , K_P , K_D wurden jeweils einzeln verändert. Mit einem Y - t -Schreiber wurden die Aufdampfraten in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die Kurven wurden nach dem Einschwingverhalten und der Einhaltung der vorgegebenen Rate beurteilt.

Es zeigte sich, daß ein Differentialanteil ($K_D \neq 0$) zu einer zu starken Dämpfung im Regelverhalten führt. Dadurch wird die angestrebte Rate erst nach einer zu langen Zeitdauer ($t > 100$ s) erreicht. Ein Differentialanteil bringt demnach für diesen Anwendungsfall keine Verbesserung des Regelverhaltens.

Wenn der Rechner als PI-Regler betrieben wird, dann wird beim Cu-Verdampfer die Soll-Rate in ca. 35 s erreicht und bis auf kurzzeitige Schwankungen von maximal ± 10 %, deren Dauer höchstens 3 s beträgt, konstantgehalten. Übernimmt der PI-Regler des XTC die Steuerung, dann ist die Soll-Rate nach ca. 20 s erreicht und bleibt bis auf kurzzeitige Schwankungen von maximal ± 5 % konstant. Der PI-Regler zeigt also ein gutes Regelverhalten.

Beim Regelkreis des SiO_2 -Verdampfers regelt das XTC die eingestellte Rate in ca. 5 s ein und hält diese bis auf kurzzeitige Schwankungen von maximal ± 10 % konstant.

Mit beiden geregelten Verdampfern ist die Herstellung von Schichten mit gleichmäßiger zeitlicher Schichtdickenzunahme mög-

lich (s. Abb. 5). Aufgetragen sind die augenblickliche Schichtdicke auf dem Cu-Kontrollquarz (Quarz I) gegen diejenige auf dem SiO₂-Kontrollquarz (Quarz II). Der Geometriefaktor wurde dabei berücksichtigt. Der Cu-Verdampfer beginnt mit dem Aufdampfvor-

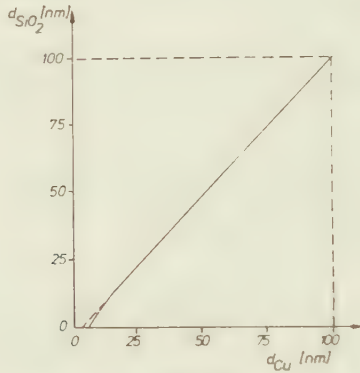


Abbildung 5 : *Herstellungsprotokoll eines Cermets*

gang ca. 10 s früher als der SiO₂-Verdampfer. Dadurch wird auf den Cu-Reflektor eine 5 nm dicke Cu-Schicht aufgebracht, bevor die Herstellung des Cermets einsetzt. Der Vorlauf des Cu-Verdampfers ist bewußt gewählt, um an der Grenzfläche zwischen Cu-Reflektor und Cermet keine reine SiO₂-Schicht entstehen zu lassen. Eine solche SiO₂-Zwischenschicht macht die Berechnung der optischen Konstanten aus den Reflexionsgraden schwieriger (s. 6.2.). Gestrichelt eingezeichnet ist die Gerade, die ein vollkommen homogenes Cermet mit konstantem Füllfaktor darstellt. Beim Beginn der Cermet-Herstellung entstand durch den Einregelvorgang über eine Schichtdicke von ca. 15 nm eine Abweichung vom vorgewählten Verhältnis der beiden Aufdampfzeiten. Aus dem Verhältnis der beiden Schichtdicken wird der Füllfaktor f , d.h. der Volumenanteil des Metalls im Cermet, errechnet. Der Gesamtfehler dabei ergibt sich aus dem Fehler in der Bestimmung der Geometriefaktoren und dem Fehler in der Schichtdickenmessung zu 5 % des Füllfaktors (s. 3.3.3.). Die anfängliche Abweichung

führt zu einer lokalen Änderung vom Füllfaktor von ca. 5 %. Die weiter aufgewachsene Cermet-Schicht (s. ausgezogene Linie) ist sehr homogen. Die Dicke des Cermets ist die Summe der Dicken von Quarz I und II.

3.3.5. Präparation des Substrats

Die Fläche der Glassubstrate, die zur Bedampfung verwendet wurden, beträgt $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Da die Dicke der Schichten, vor allem jene der Cermet-Schicht, die optischen Eigenschaften wesentlich mitbestimmt, muß sie über die Substratfläche gleich sein. Während des Bedampfungsvorgangs befindet sich das Substrat ca. 30 cm über den Verdampfern in der Mitte zwischen beiden (s. Abb. 3). Die Verdampfer haben einen Abstand von 8 cm voneinander. Ein ebenes Substrat, das in gleichbleibender Entfernung vom Verdampfer befestigt ist, bringt die beste Gleichförmigkeit und Reproduzierbarkeit in der Schichtdicke ([2], [52]). Da die Fläche, von der das Material abdampft, im Vergleich mit dem Abstand zwischen Quelle und Substrat klein ist, kann die Quelle als annähernd punktförmig betrachtet werden. Die Ausstrahlungscharakteristik ist im Fall der Punktquelle rotationssymmetrisch zur Achse , die senkrecht auf der Verdampferfläche steht. Die Linien gleichen Teilchenflusses sind dann Kreislinien um diese Achse. In der Praxis wird die beschriebene Ausstrahlungscharakteristik verzerrt durch die endliche Ausdehnung der Quelle, die Abschattung durch Abschirmbleche und physikalische Effekte (Einfluß des Elektronenstrahls, Transportvorgänge im geschmolzenen Material), die der Isotropie des Teilchenflusses eine Vorzugsrichtung überlagern. So tritt beim ESV eine Verzerrung in Richtung der Einfallsebene des Elektronenstrahls auf [2]. Das ebene Substrat schneidet die Verdampferkeule. Ist das Substrat zu nahe am Verdampfer, so ist die Schichtdicke über die Substratfläche ungleichförmig. Wenn das Substrat zu weit von der Quelle entfernt ist, dann ist die Aufsammelfläche ("col-

lection efficiency", s. [2]) zu klein, und zu viel Material geht verloren. Aus Diagrammen ist zu entnehmen, daß für die vorliegende Geometrie die Änderung der Schichtdicke entlang der Substratdiagonalen von der Mitte bis zum Rand etwa 3 % beträgt. Die relative Aufsammelfläche, die auf die Ausdehnung des gesamten Flusses eines realen Verdampfers bezogen wird, ist mit 2 % klein, doch wurde der Gleichförmigkeit der Vorzug gegeben.

Als Substrate wurden Diagläser verwendet. Ihre hohe Oberflächengüte (s. 3.3.) erlaubt die Herstellung von Schichten, die optisch unter spiegelnder Reflexion untersucht werden können, und deren Oberflächenrauigkeit zu keinem zusätzlichen Einfluß der Oberflächentopologie bei der Auger-Tiefenprofilanalyse führt. Die Glassubstrate wurden mit einer Mischung aus Dichromat und konzentrierter Schwefelsäure ("Chromschwefelsäure") gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und trockengerieben. Diese Reinigungsmethode hat sich hinsichtlich der Haftfähigkeit der Schichten besser bewährt als die Benutzung organischer Lösungsmittel.

Die Substrathalter aus Kupfer, die in der Aufdampfapparatur an einem drehbaren Träger befestigt sind (s. Abb. 3), werden durch Mantelheizleiter geheizt. Ihre Temperatur wird über die Thermospannung von zwei Ni/NiCr-Thermoelementen gemessen. Über das Ausheizverhalten von Glas liegen umfangreiche Erfahrungen vor, da Glas auch als Rezipientenmaterial verwendet wird (s. [92] S.369ff). Glas gibt beim Ausheizen H_2O , CO , CO_2 , N_2 , Ar und CH_4 ab. Bereits ein Erwärmen des Glases auf ca. 500 K im Vakuum vermindert den Gehalt dieser Komponenten im Restgas wesentlich ([92] S.375). Die hier benutzten Glassubstrate wurden auf Temperaturen zwischen 500 K und 700 K erhitzt.

Die Substrate werden auch während des Aufdampfens auf 500 K bis 700 K geheizt. Dies erhöht die Beweglichkeit der auftretenden Teilchen auf der Substratoberfläche und erleichtert die Bildung eines glatten, zusammenhängenden Films. Die Kondensationswärme der Teilchen wird über das Substrat an den Substrathalter abgeführt. Die Desorptionsrate des kondensierten Materials ist bei dem angegebenen Temperaturbereich so gering, daß sie gegenüber der Auftreffrate vernachlässigt werden kann [4].

4. Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der selektiven Schichten

4.1. Zielsetzung der Untersuchung

Die hergestellten Proben müssen spektrometrisch auf ihre selektiven Eigenschaftens untersucht werden. Da die Transmission der Proben verschwindend ist, kann durch die Messung der reflektierten Intensität unmittelbar auch der Absorptionsgrad der Proben bestimmt werden (s. 2.2.).

Die selektiven Schichten sollen bei der maximalen Leerlauftemperatur des Absorbers ihre optischen Eigenschaften nicht verändern. Diese Eigenschaften beruhen im wesentlichen auf dem Gehalt und der Verteilung des Metalls in der Matrix sowie auf der Dicke des Cermets.

Damit eine schnelle und umfassende Charakterisierung der selektiven Schichten möglich ist, soll die Analysenapparatur folgende Eigenschaften haben :

- Reflexionsspektroskopie an den Proben in einem weiten Wellenlängenbereich, zumindestens aber in jenem, in dem die Absorptionskante der Schicht liegt, muß durchführbar sein.
- Die Proben müssen zur Prüfung ihrer Temperaturbeständigkeit heizbar sein.
- Es soll möglich sein, das Probenmaterial in vorherbestimmbarer Weise abzutragen, um dadurch die Dicke der Proben bei gleichbleibenden Elementanteilen zu verändern. Somit kann der Einfluß der Schichtdicke auf das optische Verhalten beobachtet werden.
- Die Untersuchung der Elementverteilung in der Probe ("Tiefenprofilanalyse") muß möglich sein, um Veränderungen beim Tempern und nach dem Abtragen feststellen zu können.

Diese Bedingungen werden erfüllt durch einen Vakuumapparatur , die eine Ionenkanone zum Schichtabtragen und ein Auger-Elektrovenspektrometer zur Elementanalyse enthält. Ein optisches Spektrometer erlaubt Reflexionsspektrometrie an der Probe in situ.

4.2. Aufbau der Analysenapparatur

Die Vakuumkammer der Analysenapparatur ist ein UHV-Rezipient aus Edelstahl. Durch einen Turbopumpstand, eine Ionengetterpumpe und ein Kühlschild, das mit flüssigem Stickstoff befüllt wird, sowie einer Titan-Sublimationspumpe wird ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-9}$ hPa erreicht. Die Zusammensetzung des Restgases wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer bestimmt. Zum Befestigen der Probe ist an einem Manipulator die Probenhalterung, welche die $5 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Diagonalgläser aufnehmen kann, angebracht. Mit einem Mantelheizleiter ist die Halterung bis ca. 800 K heizbar, wobei die Temperatur mit einem Ni/NiCr-Thermoelement gemessen wird. Als Auflagefläche für die Probe dient eine Cu-Platte, die eine homogene Temperaturverteilung über die gesamte Fläche gewährleistet. Mit dem Manipulator kann die Probe um eine senkrechte und eine waagrechte Achse gedreht und senkrecht und waagrecht verschoben werden. Die Probenhalterung ist so konstruiert, daß die senkrechte Achse genau in der Probenoberfläche liegt. Um den Ionenstrom auf die Probe messen zu können, ist die gesamte Probenhalterung elektrisch gegen die Umgebung isoliert. Der Strom wird durch eine Meßleitung abgeführt. Während der Ionenstrommessung wird die Halterung auf ein positives Potential von +200 V gelegt, um auf der Probe ausgelöste Sekundärelektronen einzufangen.

Auf der gleichen horizontalen Ebene wie die Probe sind am Rezipienten ein Auger-Elektronenspektrometer AES und eine Ionenkanone angeflanscht. Das AES ist als Zylinderspiegelanalysator ("cylindrical mirror analyzer" = CMA, s. [77] S. 309f) mit konzentrischer Elektronenkanone aufgebaut. Es kann radial auf die Probe hin gefahren werden, um den günstigsten Abstand zwischen der AES-Eintrittsblende und der Probe einzustellen. Die Ionenkanone ist ebenfalls radial auf die senkrechte Probendrehachse ausgerichtet. Ein elektrisch isoliertes Flügelrad, das periodisch durch den Ionenstrahl bewegt wird, erlaubt die Messung des Ionenstrahls. Über ein Leckratenventil wird Ar oder Ne in den Rezipienten eingelassen und im Formationsraum der

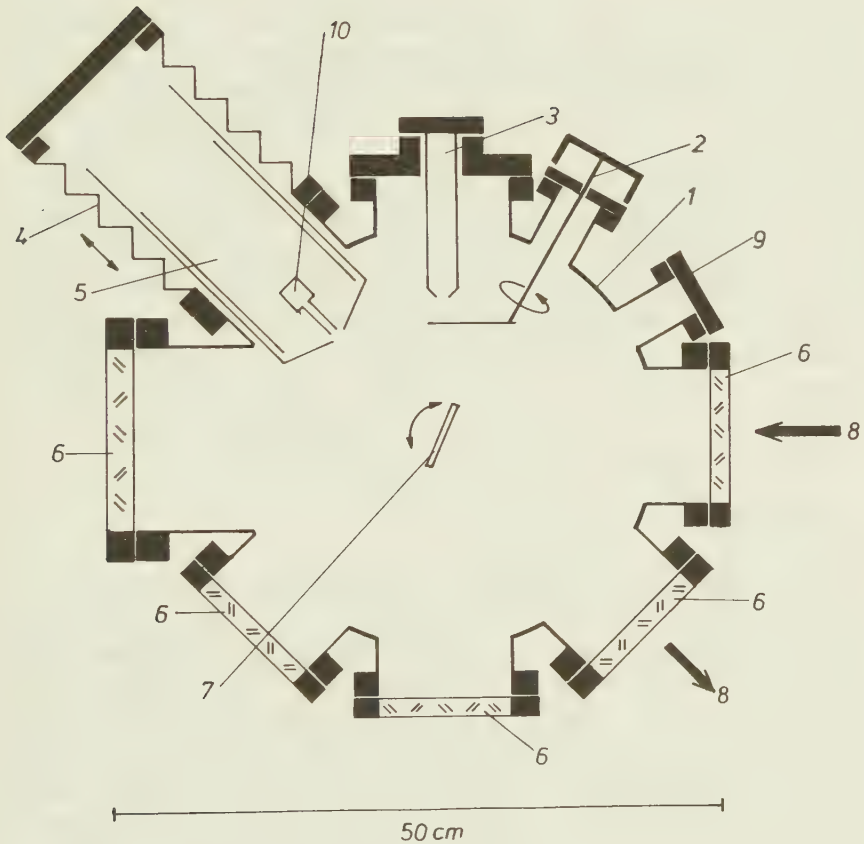


Abbildung 6 : Schemazeichnung der Analysenapparatur in der Draufsicht

(1) = Rezipient, (2) = Drehdurchführung mit Flügelrad, (3) = Ionenkanone, (4) = Faltenbalg, (5) = Auger-Elektronen-spektrometer, (6) = UHV-Fenster, (7) = Manipulator mit Probe, (8) = optischer Meßstrahl, (9) = Flansch mit Bayard-Alpert-Röhre, (10) = integrale Elektronenkanone

Kanone ionisiert. Mit einer Bayard-Alpert-Röhre wird der Druck im Rezipienten gemessen. Ebenfalls auf der Höhe der Probenebene befinden sich in der Wand der Vakuumkammer vier Quarz-Fenster. Durch sie tritt der Strahl des optischen Spektrometers ein, wird an der Probe reflektiert und fällt zum Strahlungsdetektor hinaus.

Unter der Probenhalterung ist ca. 10 cm tiefer am Manipulator ein Schwingquarz-Meßkopf befestigt. Er kann durch senkrechte Verschiebung auf die Ebene des AES, der Ionenkanone und des optischen Strahlengangs gebracht werden. Der Meßkopf ist elektrisch isoliert und über ein Koaxialkabel und eine Vakuumdurchführung mit den Geräten zur Strom- und Frequenzmessung verbunden.

4.3. Aufbau und Auslegung des optischen Spektrometers

4.3.1. Meßprinzip

Die Anordnung für die Messung des Strahlungsflusses nach der Reflexion an einer Probe unterscheidet sich nur wenig darin, ob das Spektrometer in Reflexion oder Transmission betrieben wird (s. [61] S. 221ff). Die Zweistrahlmethode, bei welcher der Primärstrahl geteilt wird, nur ein Strahl auf die Probe trifft und danach dieser Strahl in seiner Intensität mit derjenigen des anderen Strahls verglichen wird, findet häufig Anwendung bei kommerziellen Spektrometern, die auf einem einzigen Chassis aufgebaut sind. Dieses Meßprinzip erfordert eine sehr genaue Einrichtung der Strahlteiler, die sehr schwierig ist, wenn für den Strahlengang vor und nach der Probe zwei verschiedene optische Bänke verwendet werden müssen, und außerdem die Verschiebung der Bänke zur Einstellung unterschiedlicher Reflexionswinkel möglich sein soll.

Beim Aufbau des Spektrometers wurde deshalb ein ungeteilter Strahlengang vorgesehen. Die Abbildung 7 zeigt eine Übersicht des Strahlengangs. Die Anordnung ist für die Messung spiegelnd reflektierender Proben ausgelegt. Diffuse Reflexion tritt bei den hergestellten Proben nicht auf (s. 4.3.5.).

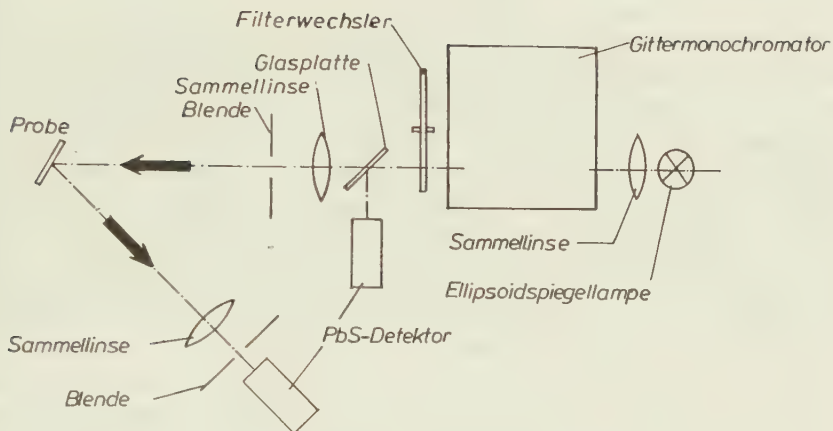


Abbildung 7 : Strahlengang des optischen Spektrometers

Das Licht einer Glühlampe wird auf den Eintrittsspalt eines Gittermonochromators fokussiert. Nach dem Austrittsspalt des Monochromators absorbieren Filter die Strahlung bei den Wellenlängen unerwünschter höherer Beugungsordnungen. Ein nachgeschalteter Strahlteiler lenkt einen Teil des Primärstrahls auf einen Detektor, um relative Strahlungsflußschwankungen der Lampe erfassen zu können. Der Hauptstrahl wird durch ein Fenster im Rezipienten auf die Probe gerichtet. Nach der Reflexion an der Probe fällt der Strahl durch ein weiteres Fenster zur Strahlungsflußmessung auf einen Detektor. Der Strahlungsfluß wird mit demjenigen verglichen, welchen der Strahl nach der Reflexion an einer Cu-Schicht hat. Die Messungen an der Probe und an der Cu-Schicht erfolgen nacheinander. Da der absolute Reflexionsgrad einer Cu-Schicht aus der Literatur ([64], [86]) bekannt ist, kann auch der relative und absolute Reflexionsgrad der Probe angegeben werden.

4.3.2. Konstruktion der mechanischen Komponenten

Da die Einzelteile des vorhandenen Spektrometers zu groß und einige außerdem nicht für den Einbau ins Vakuum geeignet sind, wurde das gesamte Gerät außerhalb des Rezipienten aufgebaut. Alle optischen Komponenten sind auf verschiebbaren Reitern befestigt, die auf optischen Bänken ruhen. Die beiden optischen Bänke mußten radial auf die senkrechte Drehachse der Probe ausgerichtet werden. Dazu wurde ein Gestell konstruiert, das auf einer höhenverstellbaren Platte den Rezipienten trägt. Die Vakuumkammer ist in einem Höhenabstand von 27 cm von zwei Stahl-

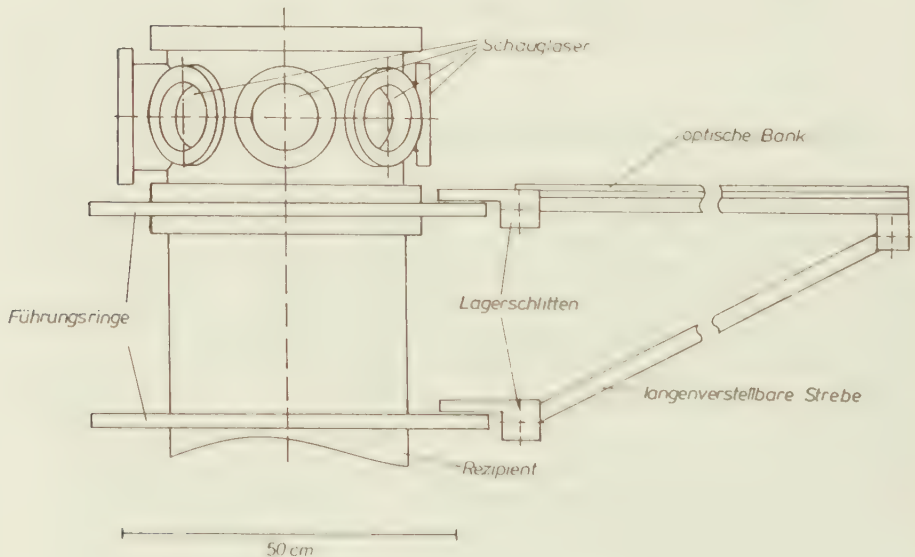


Abbildung 8 : Schematische Seitenansicht des Spektrometerunterbaus

ringen umgeben. Die Stahlringe sind am Gestell so angeschraubt, daß sie seitlich und in der Höhe verschoben werden können. Die Justierung der Ringe stellt sicher, daß ihre Symmetrieachsen mit der senkrechten Probendrehachse zusammenfallen. Auf dem oberen und unteren Ring läuft für jede optische Bank und jede Stütze ein kugelgelagerter Schlitten (s. Abb. 8). Jeweils durch ein Drehgelenk ist die optische Bank mit dem oberen und die Stütze mit dem unteren Schlitten verbunden. An der Stütze, deren Länge um einige cm verändert werden kann, ist über ein weiteres Drehgelenk das äußere Ende der optischen Bank gelagert. Zum Justieren der Anordnung werden auf der Probenhalterung ein Spiegel, auf einer optischen Bank ein Laser und auf der anderen ein Schirm befestigt. Der Laserstrahl fällt parallel zur optischen Bank ein. Der Rezipient, die Führungsringe, die Lager der Schlitten und die Stützenlänge werden so eingerichtet, daß für beliebige Reflexionswinkel die Höhe des Strahls auf dem Schirm gleich ist mit jener an der Austrittsblende des Lasers.

Die Querschnitte der Führungsringe ($40 \times 20 \text{ mm}^2$), der Stützen ($10 \times 8 \text{ mm}^2$) der optischen Bänke und des Materials für das Gestell wurden nach Formeln aus dem Maschinenbau (s. [31] Bd. I S. 362ff) für die Durchbiegung und Verdrillung von Profilen berechnet. Konstruktionsdetails der oberen und unteren Lager-schlitten sind in der Abbildung 9 zu sehen. Bei Belastung der optischen Bank am äußeren Ende mit 50 N ergibt sich dort ein Absenken von ca. 1 mm. Der Strahl des Spektrometers bleibt bei verschiedenen Reflexionswinkeln bis auf eine Abweichung von $\pm 1 \text{ mm}$, verursacht durch Nachgeben der Konstruktion und verbleibende Justierfehler, auf gleicher Höhe. Bei fest eingestelltem Winkel ist diese Abweichung geringer. Ein Einfluß auf die Meßgenauigkeit macht sich nicht bemerkbar.

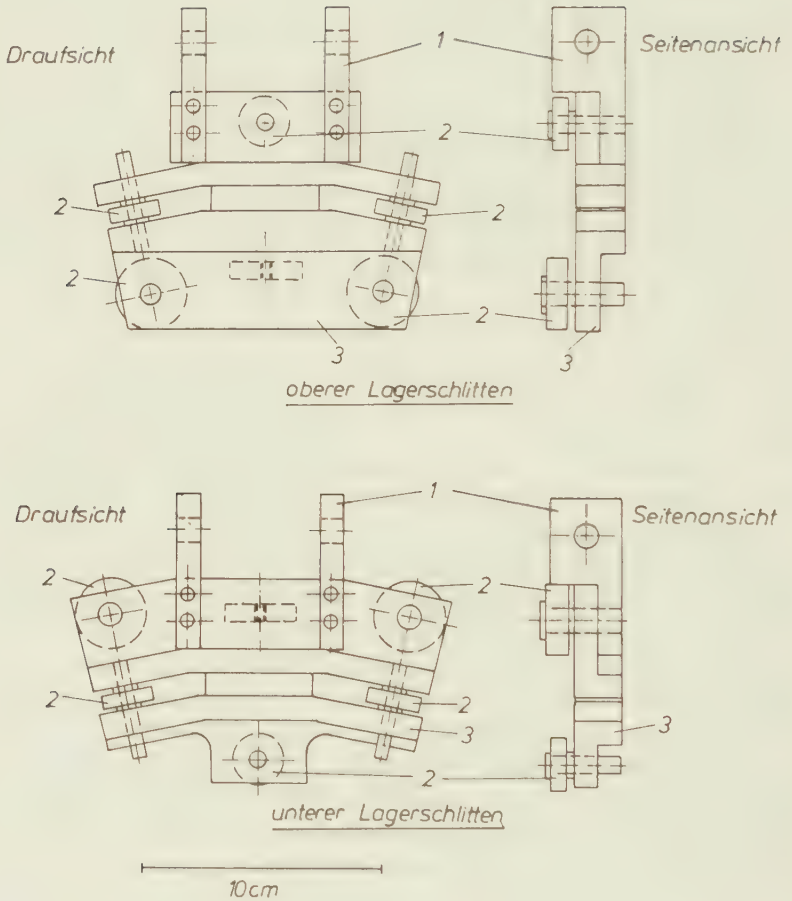


Abbildung 9 : Konstruktion der oberen und unteren Lagerschlitten

(1) = Lagergabel zur Aufnahme der Streben, (2) = Kugellager, (3) = Chassis des Lagerschlittens

4.3.3. Auslegung des optischen Strahlengangs

An das Spektrometer für die Untersuchung der selektiven Schichten sind folgende Anforderungen zu stellen :

- Der Strahlungsfluß muß hoch sein, damit der Meßfehler gering und die Meßzeit kurz ist.
- Der Meßbereich der Wellenlängen soll so umfassend sein, daß er von $\lambda = 0,35 \mu\text{m}$ (Einsetzen der Solarstrahlung bei AM2, s. [91]) bis möglichst weit ins Infrarote reicht.
- Die Auflösung soll besser als 10 nm sein, damit Feinstrukturen, welche durch Interferenz in den Schichten entstehen, bei Bedarf aufgelöst werden können.
- Der Strahldurchmesser am Probenort soll klein sein, um den Strahl genau auf der Probe, z. B. innerhalb des Kraters der Ionenätzung, positionieren zu können.
- Die Divergenz des Strahls muß kleiner als etwa 5° sein, um die Richtungsabhängigkeit von Interferenzeffekten zu erfassen.
- Das Spektrum soll ohne umfangreiche Eingriffe in den Strahlengang durchfahren werden.

Die Abbildung 10 zeigt eine genaue Darstellung des Spektrometeraufbaus.

4.3.3.1. Linsen und Fenster

Neben der verwendeten Lichtquelle begrenzt vor allem das Material der Linsen und Fenster den nutzbaren Spektralbereich. Für den geplanten Wellenlängenbereich von ca. $0,3 \mu\text{m}$ bis $3,0 \mu\text{m}$ hat neben anderen gut zu handhabenden Materialien (z. B. LiF , CaF_2) Quarzglas einen deutlich größeren Brechungsindex als 1, so daß als abbildende Elemente Quarzlinsen aus INFRASIL I (HERAEUS Quarzschmelze) verwendet werden. INFRASIL I erreicht mit einer Dicke von 30 mm bei $\lambda = 0,210 \mu\text{m}$ und $\lambda = 3,3 \mu\text{m}$ eine Reintransmission von über 50 %, welche in diesem Intervall auf nahezu 100 % ansteigt. Bei der Angabe der Reintransmission werden Reflexionsverluste an den Grenzflächen nicht mitgerechnet. Die

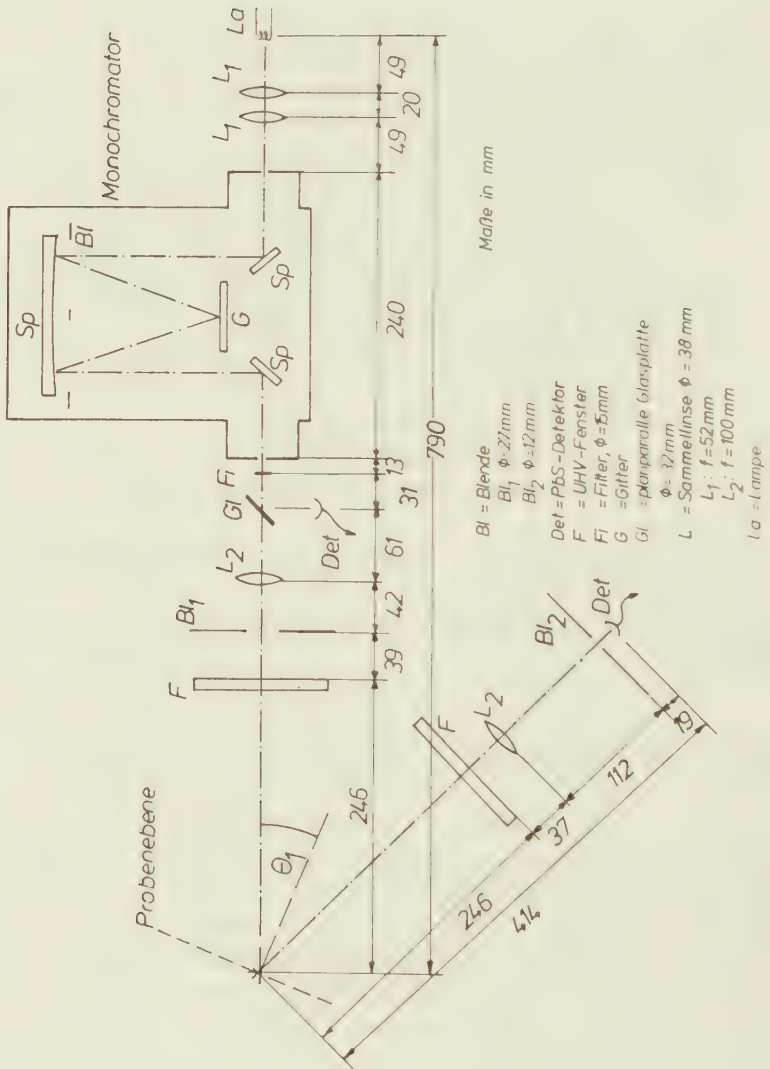


Abbildung 10 : Aufbau des optischen Spektrometers

Dispersion zwischen Strahlung mit $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ und $\lambda = 3,0 \mu\text{m}$ beträgt 0,06638. Bei $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ (grünes Licht) ist der Brechungsindex 1,46007 (Werksangaben). Die Formel für die Bildbrennweite f' einer dünnen Linse in Luft, die hier zur Abschätzung benutzt wird, lautet :

$$f' = r_1 \cdot r_2 / [(n-1)(r_2 + r_1)] \quad (4.1)$$

n = Brechungsindex,

r_1, r_2 = Krümmungsradien der Linsenflächen (für Bikonvexlinse $r_1 < 0, r_2 > 0$).

Wenn die Linsen mit grünem Licht eingerichtet werden, dann verschiebt sich der Fokus für $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ um -5 % und für $\lambda = 3,0 \mu\text{m}$ um +10 %. Bei Systemen, die scharf abbilden müssen, werden diese Fehler durch Kombination von Zerstreuungs- und Sammellinsen mit verschiedenen Brechungsindizes ausgeglichen. Hier wurde die leichte Defokussierung infolge der Dispersion zugelassen, weil sie die Meßgenauigkeit beim Vergleich mit einer Referenz bei ansonsten gleichem Strahlengang nicht beeinträchtigt.

Oberhalb $\lambda = 0,290 \mu\text{m}$ gibt es bei Quarzglas keine Resonanzfluoreszenz, so daß durch diesen Effekt kein Streulicht auftritt, welches ungerichtet ausgestrahlt und dem gerichteten Meßstrahl überlagert wird. Als Material für die Rezipientenfenster steht Glas mit einem Transmissionsbereich von $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 3,0 \mu\text{m}$ und Saphir (Al_2O_3), der im Bereich von $\lambda = 0,17 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 5,8 \mu\text{m}$ transmittiert, zur Verfügung. Die Saphirfenster haben nur geringe Öffnungsweiten von ca. 15 mm und schränken dadurch den Bereich der einstellbaren Reflexionswinkel stark ein. Deswegen wurden Quarzglasfenster mit ca. 10 cm Öffnung verwendet. Somit können Reflexionswinkel in den Bereichen 15° bis 30° , 37° bis 53° und 60° bis 76° eingestellt werden. Da auf die Fenster der äußere Luftdruck wirkt, kann durch mechanische Spannungen Doppelbrechung auftreten. Für ein 1 cm dickes Glas beträgt die berechnete Phasendifferenz zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl maximal 5° .

4.3.3.2. Lichtquelle

Die Lichtquelle muß folgenden Anforderungen genügen :

- Sie muß örtlich und zeitlich konstant sein, damit ihre Strahlungsstärke und deren spektrale Verteilung nicht schwanken.
- Sie muß möglichst punktförmig sein, damit sich ein paralleles homogenes Strahlenbündel herstellen läßt.

Für den Bereich von $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 3,0 \mu\text{m}$ sind Glühlampen gut geeignet (s. [62] S.62). Verwendet wird eine 100 W-Niedervolt-Glühlampe, die den Vorteil einer großen Leuchtdichte hat. Da der Lichtstrom der Lampe proportional $U^{3,6}$ (U = Betriebsspannung, [97] S.81) ist, muß die Betriebsspannung mit großer Genauigkeit konstantgehalten werden. Die Gleichstromversorgung der Lampe hält die eingestellte Spannung mit einer Genauigkeit von $0,6 \cdot 10^{-3}$ ein. Somit ist der Fehler in der absoluten Größe des Lichtstroms $2,1 \cdot 10^{-3}$. Die Lebensdauer der Lampe geht mit U^{-14} . Daher wird sie mit geringer Unterspannung betrieben, um die Einsatzdauer bei nur kleiner Einbuße an Lichtstrom zu verlängern. Bei den eingestellten Betriebsdaten hat die Lampe eine Farbtemperatur von ca. 2600 K.

Der Glühfaden emittiert seine Strahlung annähernd isotrop, während das Licht in der Richtung des Monochromators benötigt wird. Das Beleuchtungssystem muß also die Leuchtfläche auf den Eintrittsspalt des Monochromators abbilden und durch einen möglichst großen lampenseitigen Aperturwinkel einen hohen Lichtstrom erfassen. Ein großer Aperturwinkel ist wichtig, weil die Luminosität oder *étendue* E

$$E = \sin\theta_i \cdot h_i \cdot n_i \quad (4.2)$$

θ_i = Aperturwinkel,
 h_i = lineare Objektgröße,
 n_i = Brechungsindex,

bei fehlender Extinktion eine Erhaltungsgröße des optischen

Systems ist (s. [55] S.10). Ein kleiner Aperturwinkel bedeutet einen Verlust an Lichtstärke und damit meist an Meßgenauigkeit. Der Glaskolben der Lampe ist als Ellipsoidspiegel ausgebildet, in dessen einem Brennpunkt der Glühfaden angebracht ist. Das hat den Vorteil, daß der Kolben bereits Teil des Kondensorsystems ist. Als Kondensor wirken zwei Sammellinsen mit einer Brennweite von 52 mm für $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ in geringem Abstand voneinander. Angewendet wird dabei der sogenannte "einfache Strahlengang" (s. [97] S.113), bei dem die Luken des Beleuchtungsstrahlengangs mit denen des Abbildungsstrahlengangs des Monochromators zusammenfallen. Durch die Linsen wird der Glühfaden verkleinert scharf in die Eintrittsspaltebene des Monochromators abgebildet.

4.3.3.3. Monochromator

Jeder Monochromator benötigt ein abbildendes System und ein selektierendes oder dispergierendes optisches Element. Als Dispersionsselement werden austauschbare ebene Echelette-Reflexionsgitter (s. [62] S.115) mit einer Liniendichte von 600, 300 und 150 Linien pro mm verwendet. Durch Wahl des Furchenwinkels beim Echelette-Gitter ("blazing angle", s. [55] S.55) erhält eine Beugungsordnung bevorzugt Strahlungsenergie. Die Gitter wurden so ausgesucht, daß sie mit möglichst guter Effektivität den Bereich von $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ bis $3,0 \mu\text{m}$ überdecken. Nachdem Vergleichsmessungen des Strahlungsflusses am Austrittsspalt ergeben hatten, daß auf das Gitter mit 300 Linien pro mm ohne allzu großen Verlust an Fluß verzichtet werden konnte, wurden wegen der vereinfachten Handhabung durch Wegfall eines Gitterwechsels nur das 600 l/mm-Gitter und das 150 l/mm-Gitter verwendet. Das 600 l/mm-Gitter wurde in erster Beugungsordnung von $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ bis $0,98 \mu\text{m}$ und in zweiter Beugungsordnung von $\lambda = 1,00 \mu\text{m}$ bis $1,95 \mu\text{m}$ sowie das 150 l/mm-Gitter in erster Beugungsordnung von $\lambda = 1,96 \mu\text{m}$ bis $2,70 \mu\text{m}$ betrieben. Das eingesetzte Gitter wird durch eine Mechanik und einen Schrittmotor

tor mit einer Genauigkeit von etwa 20 " gedreht. Auf diese Weise werden verschiedene Wellenlängen eingestellt.

Die in ihrer Öffnung verstellbaren Ein- und Austrittsspalte, zwei Planspiegel und ein Konkavspiegel in Ebert-Anordnung (s. [55] S.72) ergeben das abbildende System. Die theoretische Grenze für das Auflösungsvermögen des Gittermonochromators ist (s. [55] S.219) :

$$R = \lambda / \Delta\lambda = m \cdot n \quad (4.3)$$

R = Auflösungsvermögen,
 m = Beugungsordnung,
 n = Gesamtzahl der Gitterlinien .

Sie läge für die oben genannten Gitter bei $3 \cdot 10^5$, $6 \cdot 10^5$ bzw. 7500. Bei der praktischen Ausführung wird R begrenzt durch die endliche Kohärenzlänge des Lichts und die Divergenz des Strahls. Das Produkt aus Auflösungsvermögen R und Luminosität E ist eine Apparatekonstante. Es gilt (s. [55] S.3) :

$$R \cdot E = A \cdot m \cdot \lambda / (c \cdot a) \quad (4.4)$$

A = Fläche der Aperturblende,
 c = Spalthöhe/Brennweite ≈ 100 ,
 a = Gitterkonstante .

Demnach muß ein Kompromiß zwischen gutem Auflösungsvermögen und hoher Luminosität geschlossen werden. Für die eingestellte Spaltgröße ist beim Gitter mit 600 l/mm in erster Beugungsordnung $\Delta\lambda = 3$ nm, in zweiter Beugungsordnung $\Delta\lambda = 1,5$ nm und beim Gitter mit 150 l/mm in erster Beugungsordnung $\Delta\lambda = 10$ nm.

Beim Gittermonochromator entsteht am Ort des Maximums der Wellenlänge λ in erster Beugungsordnung auch das Maximum von $\lambda/2$ in zweiter Ordnung. Entsprechendes gilt für die höheren Ordnungen. Daher müssen die kürzeren Wellenlängen durch Kantenfilter ("Langpaßfilter") abgeblockt werden. Unmittelbar hinter dem

Austrittsspalt des Monochromators befindet sich ein Filterwechsler, mit dem verschiedene Filter in den Strahlengang gefahren werden. Dieser Ort wurde gewählt, damit die Filter durch Absorption nur noch sehr gering thermisch belastet sind, weil sich die Lage der Absorptionskante mit der Temperatur etwas verschiebt. In der folgenden Tabelle sind die Kantenlage und der Spektralbereich, in dem die Filter eingesetzt sind, angegeben.

Tabelle 7 : Filterdaten

(s. [62])

Filtermaterial	Lage der Kante	freier Spektralbereich
Glas WG 280	280 nm	300 - 500 nm
Glas GG 455	455 nm	500 - 870 nm
Glas RG 830	830 nm	870 - 1300 nm
Si	1050 nm	1300 - 1900 nm
Ge	1650 nm	1900 - 2700 nm
Ge auf RG 1000	2400 nm	2700 - nm

4.3.3.4. Detektoren

Hinter dem Filterwechsler folgt eine im Winkel von 45° schräg gestellte planparallele Quarzglasplatte, die ca. 4 % des ankommenden Strahlungsflusses auf einen PbS-Detektor umlenkt. Die Messung des Flusses mit diesem Detektor ("Normierungsdetektor") dient der Kontrolle des konstanten Lichtstroms von der Lampe. Der durchgehende Hauptstrahl fällt auf eine Irisblende, welche die Aperturblende bildet, und trifft auf eine Sammellinse der Brennweite 100 mm bei $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$. Diese Linse kollimiert den Strahl. Als Feldblende wirkt der Austrittsspalt des Monochromators. Der Spalt ist so eingestellt, daß die Größe des Strahls auf der Probe bei senkrechtem Einfall ca. $3 \times 5 \text{ mm}^2$ beträgt. Die Strahldivergenz ist $2,5^\circ$. Der an der Probe reflektierte Strahl wird durch eine Sammellinse der Brennweite 100 mm auf die

Empfängerfläche eines weiteren PbS-Detektors ("Signaldetektors") fokussiert.

Der PbS-Strahlungsempfänger (PHILIPS 62 SV) wirkt als Photowiderstand (s. [62] S.169 und [56] S.123ff). Dieser Detektortyp wurde ausgewählt, weil er über den ganzen Bereich von $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 3,5 \mu\text{m}$ im Vergleich mit PbSe, CdS, CdSe und InSb eine gute Detektivität zeigt (s. [55] S.164). Der Detektor wird charakterisiert durch das Strahlungsäquivalent des Rauschpegels NEP ("noise equivalent power"), der Detektivität D^* , die das Reziproke von NEP bei einer bestimmten Modulationsfrequenz und Quellentemperatur ist, und der Empfindlichkeit R ("responsivity") (s. [55] S.150). Der Strahlungsfluß wird, um bei der Signalverstärkung die Lock-in-Technik anwenden zu können, von einem Flügelrad, das vor dem Eintrittsspalt des Monochromators befestigt ist, periodisch moduliert. D^* , R und NEP sind von der Modulationsfrequenz abhängig, wobei R ein Maximum aufweist. Der günstigste Arbeitspunkt liegt bei der Modulationsfrequenz 550 Hz.

Neben hoher Empfindlichkeit und geringem Rauschen ist die Linearität des Detektors sehr wichtig. Das Ausgangssignal muß der eingestrahlten Leistung proportional sein, selbst wenn sich diese stark ändert. Die Funktion von PbS als Photowiderstand läßt sich mit dem inneren Photoeffekt verstehen, bei dem durch die Absorption von Photonen Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, welche die Leitfähigkeit κ erhöhen (s. [62] S.159):

$$\Delta\kappa/\kappa = [e_0 \cdot \Delta n \cdot (l_n + l_p)]/\kappa \quad (4.5)$$

$\Delta\kappa$ = Änderung der Leitfähigkeit,

e_0 = Elementarladung,

Δn = Änderung der Ladungsträgerdichte durch
Bestrahlung,

l_n, l_p = Beweglichkeit von Löchern und Elektronen.

Für die Änderung der Ladungsträgerdichte während der Bestrahlung ergibt sich :

$$\Delta n = \eta \cdot N \cdot \tau / z \quad (4.6)$$

η = Quantenausbeute pro Wegstrecke,

N = Zahl der einfallenden Quanten pro Fläche,

τ = Ladungsträgerlebensdauer,

z = Zelldicke.

Die Bestrahlung erhöht die Ladungsträgerdichte und somit die Leitfähigkeit. Für nicht zu hohe Bestrahlungsstärken ist der Photostrom der Bestrahlungsstärke proportional.

Die Linearität des Signaldetektors wurde durch die Änderung der Apertur an der Irisblende, über einen großen Bereich der Bestrahlungsstärke bei verschiedenen Gitterstellungen überprüft. Über vier Zehnerpotenzen des Ausgangssignals von 2,9 V bis 181 μ V war die Abweichung von der Linearität höchstens 1 %.

Der PbS-Detektor liegt über einen Vorwiderstand von 1 M Ω an einer Versorgungsspannung von -200 V. Da sich Schwankungen der Versorgungsspannung auf das Ausgangssignal übertragen und das Rauschen erhöhen, muß diese sehr gut konstantgehalten werden. Das Netzgerät hält die Spannung von -200 V bis auf Schwankungen von 0,3 mV bei einer Störfrequenz von etwa 50 Hz ein. Um diese Störspannung vom Detektor fernzuhalten, wurde ein Tiefpaßfilter mit einer oberen Grenzfrequenz von 0,3 Hz eingebaut, so daß bei fehlendem Strahl der Rauschpegel kleiner als 50 μ V ist (s. [109] s.13ff).

4.3.3.5. Elektronische Schaltung

Die z. T. niedrigen Signalpegel verlangen eine sorgfältige Abschirmung (s. [77] S.441ff) und einen Verstärker mit großem Rausch-Signalspannungs-Abstand. Die Signale der Detektoren werden über einen Kondensator aus dem Versorgungskreis ausgekop-

pelt. Über ein steuerbares BNC-Relais werden die Detektoren nacheinander zu einem Lock-in-Verstärker (EG+G 5205) durchge-

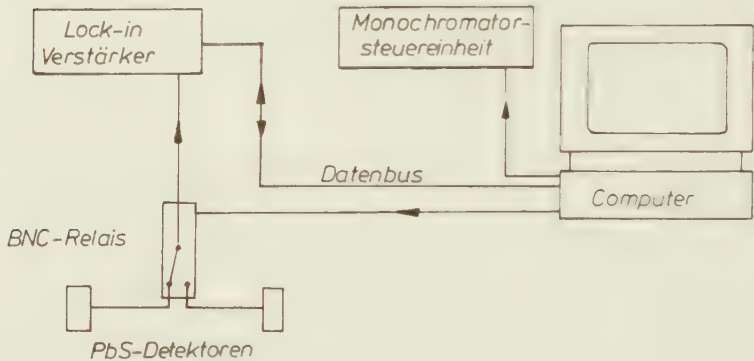


Abbildung 11 : Blockschema der Spektrometerelektronik

schaltet. Der Lock-in ist ein phasenempfindlicher Verstärker, der nur Signale innerhalb eines schmalen Frequenzbandes um die Flügelradfrequenz verstärkt (s. [77] S.435ff). Für den Signal-Rauschspannungs-Abstand SRA gilt :

$$\text{SRA} \propto (\Delta f)^{-1/2} \quad (4.7)$$

Δf = Bandbreite .

Mit abnehmender Bandbreite vergrößert sich der SRA. Die Meßzeit, welche etwa $1/\Delta f$ entspricht, vergrößert sich jedoch ebenfalls. Beim Lock-in-Verstärker lassen sich der Empfindlichkeitsbereich, die Bandbreite und die Zeitkonstante einstellen. Für die Messung wurden die erwähnten Größen abhängig vom Empfindlichkeitsbereich so gewählt, daß sich einerseits eine Stabilität des Meßwertes auf 0,5 % ergab, und andererseits die Meßzeit pro Meßpunkt im ungünstigsten Fall 40 s nicht überstieg.

Da das Vermessen eines Reflexionsspektrums immer wieder die gleichen Handhabungen erfordert, wurde der Meßablauf mit einem Prozeßrechner (KONTRON PSI 98) teilautomatisiert. Der Rechner bestimmt über Steuerleitungen die Stellung des Gittermonochromators, des Filterwechslers und des BNC-Relais. Mit dem Lock-in-Verstärker ist der Rechner über einen Datenbus (IEEE 488, s. [36]) verbunden.

4.3.4. Beschreibung des Meß- und Steuerprogramms

Das Meß- und Steuerprogramm des Prozeßrechners wurde nach den Gesichtspunkten

- gute Meßgenauigkeit,
- kurze Meßzeit,
- wählbarer Wellenlängenbereich

entwickelt. Eine Unterprogrammbibliothek wurde erstellt, die alle Programmodule zum Ansprechen der Einschubkarten und elektronischen Geräte enthält. Ein vollständiger Ausdruck des Programms und der Unterprogrammbibliothek befindet sich im Anhang. Das Hauptprogramm übernimmt die folgenden Aufgaben :

- Steuerung des Monochromators (Anzeige der einzusetzenden Gitter und der einzustellenden Gitterordnung, Verfahren des Schrittmotors für die einzelnen Gittertypen),
- Umschalten des Filterwechslers (Auswahl der Filter passend zum Meßbereich),
- Umschalten zwischen dem Signaldetektor, der den reflektierten Strahlungsfluß von der Probe mißt, und dem Normierungsdetektor, der den Lichtstrom der Lampe kontrolliert (Ansteuerung des BNC-Relais),
- Steuerung des Lock-in-Verstärkers mit den Teilaufgaben :
 - Aufsuchen der Phase,
 - Bestimmung des empfindlichsten Spannungsmeßbereiches für jeden Meßpunkt,

- Einstellung der Bandbreite und der dynamischen Reserve passend zum Empfindlichkeitsbereich,
- Wahl der passenden Zeitkonstante,
- Prüfung der zeitlichen Konstanz des Meßwertes,
- Lesen und Verarbeiten der Meßwerte.

Die Meßwerte des Signaldetektors werden auf den Lichtstrom nach dem Monochromatoraustrittsspalt normiert. Eine Division der Meßwerte der Probe durch diejenigen der Cu-Schicht ergibt den relativen Reflexionsgrad für den eingestellten Reflexionswinkel. Das Programm hat die Reflexionsgrade der Cu-Schicht, die aus den komplexen Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschiedene Reflexionswinkel errechnet wurden, gespeichert. Im Vergleich mit diesen Daten wird durch Interpolation für die gewählten Wellenlängen und den gegebenen Reflexionswinkel der absolute Reflexionsgrad der Proben ermittelt.

4.3.5. Erprobung des Spektrometers

Die Strahlung, die von der Lampe ausgeht, ist unpolarisiert. Die Reflexion am Beugungsgitter und der Durchgang durch den Strahlteiler für den Normierungsdetektor führen zu einer teilweisen Polarisierung des Lichtes, die bei der Angabe des Reflexionsgrades der Probe berücksichtigt werden muß. Für die Bestimmung des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde ein Prismenpolarisator nach dem Glan-Foucault-Prinzip (vgl. [12] S.512) aus CaCO_3 in den Strahlengang nach dem Strahlteiler gebracht. Der Strahlungsfluß wurde für p-Polarisation und s-Polarisation gemessen (s. Tabelle 8).

Bei der Bewertung der Reflexionsgrade der Probe ist diese teilweise Polarisation zu berücksichtigen. Allerdings zeigten Messungen mit s- und p-polarisiertem Licht, daß sich die Reflexionsgrade in Abhängigkeit von der Polarisation für Reflexionswinkel $\leq 45^\circ$ nur wenig voneinander unterscheiden.

Tabelle 8 : Polarisationsgrad des Meßstrahls

λ = Wellenlänge der Strahlung,
 $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ = Polarisationsgrad,
 $I_{\parallel}$ = Meßsignal für p-Polarisation,
 $I_{\perp}$ = Meßsignal für s-Polarisation.

$\lambda [\mu\text{m}]$	P	$\lambda [\mu\text{m}]$	P
0,35	0,04	1,60	0,49
0,40	0,10	1,70	0,54
0,45	0,07	1,80	0,58
0,50	0,04	1,90	0,62
0,60	0,02	1,95	0,61
0,70	0,07	2,00	0,36
0,80	0,13	2,10	0,20
0,90	0,40	2,20	0,27
1,00	0,21	2,30	0,29
1,10	0,34	2,40	0,39
1,20	0,25	2,50	0,32
1,30	0,28	2,60	0,13
1,40	0,34	2,70	0,04
1,50	0,45		

Damit ein systematischer Fehler in der Bestimmung des Reflexionsgrades vermieden wird, wurde überprüft, ob bei einer Stellung der optischen Bänke, wie es der Messung der spiegelnden Reflexion entspricht, die gesamte reflektierte Intensität erfaßt wird. Zu dieser Prüfung wurde der Einfallswinkel festgehalten und die Indikatrix der Probe (s. [61] S.29) durch Variation des Ausfallswinkels bei enger Detektorblende festgestellt. Sowohl beim Cermet als auch bei der Cu-Schicht fiel die Strahlstärke auf 2 % ab, wenn der Ausfallswinkel um $2,5^\circ$ von demjenigen für Spiegelreflexion abwich. Diese Winkelaufweitung entspricht der Divergenz des einfallenden Strahls. Für größere Winkelabweichungen verschwand die Strahlstärke völlig. Die Proben reflektierten alle spiegelnd und zeigten keine diffuse Reflexion, so daß

auf eine Ulbricht-Kugel verzichtet werden konnte. Die Spiegelreflexion bestand auch weiter, wenn durch Ionenätzen an einer Stelle der Probe Material abgetragen, und dann der Lichtstrahl auf diese Stelle gerichtet wurde. Für die weiteren Messungen wurde die Detektorblende auf einen Akzeptanzwinkel von $\pm 2,5^\circ$ eingestellt. Das ausschließliche Auftreten der Spiegelreflexion ist eine Folge der ebenen Oberfläche der Glassubstrate. Bei den gewählten Aufdampfbedingungen wachsen dann die Schichten plan auf. Das Gesetz, daß der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist, folgt streng aus den Maxwell-Gleichungen zusammen mit den Grenzbedingungen an einer ebenen Oberfläche (s. [54] S.279). Bei Schichten hoher Oberflächengüte tritt deshalb nur Spiegelreflexion auf.

Die Meßgenauigkeit durch statistische Fehler wurde bestimmt, indem das Reflexionsspektrum derselben Probe wiederholt gemessen wurde. Die folgende Tabelle zeigt die Meßgenauigkeit für verschiedene Wellenlängenbereiche.

Tabelle 9 : Meßgenauigkeit des Spektrometers

Wellenlängenbereich [μm]	F
0,35 - 1,70	2 %
1,00 - 2,00	1 %
2,00 - 2,70	2 %

F = Unsicherheit im Verhältnis der Meßsignale der Probe und der Cu-Referenzschicht

Um eine Kontrolle darüber zu haben, ob der Reflexionsgrad der Cu Referenzschicht auch den aus dem komplexen Brechungsindex der Literatur ([64], [86]) berechneten Werten entspricht, wurde der reflektierte Strahlungsfluß mit demjenigen einer Al-Schicht verglichen. Abbildung 12 zeigt den Quotienten aus dem an der Cu-Schicht reflektierten Strahlungsfluß und jenem der Al-Schicht aufgetragen über der Wellenlänge. Eingezeichnet sind auch die

Werte, die sich nach den Fresnel'schen Formeln aus den komplexen Brechungsindizes ergeben. Der Winkel θ_1 zwischen dem Strahl und der Probennormalen betrug 22° . Die Berechnung des Reflexionsgrades mit den Fresnel'schen Formeln ergibt genaue Werte. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die experimentellen Ergebnisse mit diesen Werten überein.

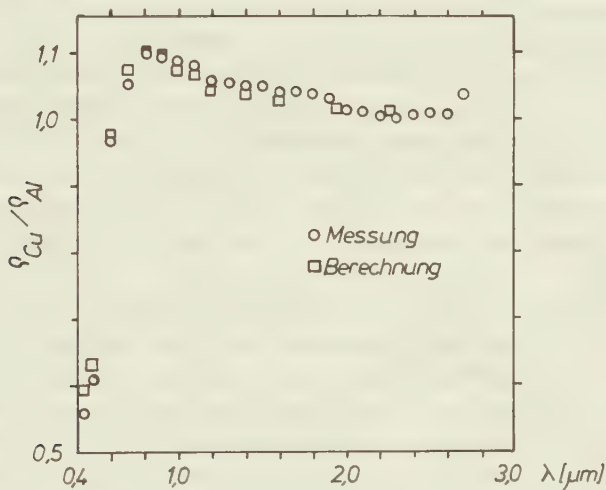


Abbildung 12 : Vergleich des Reflexionsgrades einer Al- und einer Cu-Schicht ($\theta_1 = 22^\circ$)

Das Reflexionsspektrum eines Absorber-Reflektor-Tandems wurde mit einem kommerziellen Spektrometer (BECKMAN DK 2A) bei einem fest vorgegebenen Einfallswinkel von 8° für einen Wellenlängenbereich von $\lambda = 0,28 \mu m$ bis $2,5 \mu m$ bestimmt. Dieselbe Probe wurde mit dem selbstaufgebauten Spektrometer vermessen. Dabei betrug der Einfallswinkel 22° . Die Spektren weichen bis auf Schwankungen von 0,02 im Reflexionsgrad nicht voneinander ab. Der Unterschied der beiden Einfallswinkel macht sich hier nicht bemerkbar, da die Reflexionsgrade von Al und Cu für $\theta_1 < 25^\circ$ sich um weniger als 1 % mit dem Winkel θ ändern.

4.4. Schichtabtragen durch Ionenätzen

Die Schichtdicke des Cermets beeinflusst die optischen Eigenschaften der selektiven Schicht, da die Absorption von der Dicke abhängt, und sich die optische Weglänge auf die Phasenlage der interferierenden Wellenzüge auswirkt. Damit dieser Zusammenhang bei konstantgehaltenem Füllfaktor des Cermets untersucht werden kann, müssen folgende Punkte erfüllt werden :

- Das Material muß gleichmäßig über eine Fläche abgetragen werden, die mindestens so groß ist wie der Strahldurchmesser des optischen Spektrometers.
- Das Abtragen muß in kleinen Schritten von 10 nm bis 20 nm möglich sein.
- Die Dicke der abgetragenen Schicht muß genau bestimmt werden.
- Durch das Abtragen darf sich die örtliche Verteilung und der Anteil der Schichtkomponenten nicht ändern.
- Die Probenoberfläche darf keine andere Struktur annehmen, damit nicht Streueffekte den Strahlungsfluß des reflektierten optischen Meßstrahls beeinflussen.

Unter diesen Bedingungen wird zum Schichtabtragen am besten das Ionenätzen verwendet. Die Messung der abgetragenen Schichtdicke erfolgte mit der Schwingquarztechnik. Die Besonderheiten des Ionenätzens werden im Zusammenhang mit der Auger-Tiefenprofilanalyse der Proben (s. 6.1.) erörtert. Hier werden einige physikalische Begriffe zu dieser Methode erläutert, der experimentelle Aufbau beschrieben und die Dickenmessung erklärt.

4.4.1. Physikalische Begriffe zum Ionenätzen

Beim Ionenätzen trifft ein Ion mit einer typischen Energie von einigen keV auf die Probe. Das Ion überträgt Energie auf die Atome der Probe, wobei die Art der Energieübertragung von den Projektilen, der Primärenergie und den Targetatomen abhängt (s. [8] S.5ff). Ein Oberflächenatom wird aus der Probe heraus-

geschlagen, wenn es einen Energieübertrag erhält, dessen Komponente senkrecht zur Oberfläche größer ist als die Oberflächenbindungsenergie. Die Zerstäubungsausbeute Y ("sputtering yield") ist bestimmt als

$$Y = \text{ausgelöste Atome} / \text{einfallende Teilchen} \quad (4.8)$$

Für ein Target, das aus verschiedenen Atomsorten besteht, sind die Zerstäubungsausbeuten für die einzelnen Elemente im allgemeinen nicht gleich ("preferential sputtering" s. [9] S.16ff). An der Oberfläche stellt sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen den Elementanteilen ein, das von den Zerstäubungsausbeuten der Elemente und ihren Anteilen im Target bestimmt wird. Die Dicke der Schicht, in der die Zusammensetzung gegenüber dem darunterliegenden Volumen geändert ist ("altered layer" = AL), hängt von der Länge der Stoßkaskade und der Ausdringtiefe der ausgelösten Atome ab. Für den hier auftretenden Energiebereich von 1 keV bis 3 keV und die vorkommenden Elemente Cu, Si und O beträgt die Dicke der AL etwa 2 nm [72]. In einer Rechnung wurde untersucht, wie eine 5 nm dicke AL, in welcher der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex um 10% von dem der darunterliegenden Schicht abweichen, den Reflexionsgrad des gesamten Absorber-Reflektor-Tandems beeinflusst. Die Cermet-Dicke wurde zwischen 30 nm und 200 nm variiert. Die Werte des Einfallswinkel θ waren 22° und 45° , und der Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ betrug zwischen 0,25 und 0,80. Es zeigte sich, daß dieser nur um maximal 1% geändert wird. Demnach ist das Auftreten der AL für die optischen Messungen ohne große Auswirkungen.

4.4.2. Beschreibung der experimentellen Anordnung

Die Ionenkanone ist radial zur senkrechten Manipulatorachse ausgerichtet. Durch ein Leckratenventil wird aus einer Gasflasche genau dosiert Edelgas in den Rezipienten eingelassen. Typisch war ein Edelgasdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ hPa, während der Gesamt-

druck der übrigen Gase $5 \cdot 10^{-9}$ hPa betrug. Die Edelgasatome werden im Formationsraum der Kanone ionisiert, wobei die Bildung einfach positiv geladener Ionen überwiegt. Die Ionen werden in der Kanone mit einer Spannung zwischen 0 V und 3 kV beschleunigt. Der Ionenstrahl kann durch Verschieben des Manipulators wahlweise auf den Probenhalter oder einen Quarzmeßkopf gerichtet werden. Sowohl der Probenhalter als auch der Quarzmeßkopf sind elektrisch isoliert angebracht und haben Meßleitungen, die den Strom zu einem Stromintegrator abführen. Mit dem Stromintegrator wird die Gesamtladung, die auf das Target gelangt ist, gemessen. Zur Unterdrückung der Sekundärelektronenemission wird das Target auf +200 V gelegt. Vor dem Quarzmeßkopf sitzt eine geerdete Blende, damit die Ionen ausschließlich auf das bedampfte Quarzscheibchen gelangen.

4.4.3. Kalibrierung der Abtragerate

Ein poliertes, kupferbedampftes Quarzscheibchen wurde vor der Herstellung jeder Cermet-Schicht neben dem kupferbedampften Glassubstrat befestigt. Die Quarze wurden poliert, um die gleiche geringe Oberflächenrauigkeit wie die des Glassubstrates zu erreichen, denn die Güte der Oberfläche beeinflusst die Abtragerate [105]. Die Schwingfrequenz des Quarzes war vorher bestimmt worden. Beim Aufdampfen erhält der Quarz die gleiche Beschichtung wie die Probe auf dem Glassubstrat. Die Probe und der Quarz wurden in die Analysenkammer eingebaut. Der Quarzmeßkopf bzw. der Probenhalter wurden mit einem Justierlaser eingerichtet.

Der Ar^+ -Ionenstrahl mit der effektiven Projektilenergie (= Primärenergie $\cdot$ Gegenfeld am Meßkopf $\cdot$ mal Ionenladung) von 0,8 keV wurde auf das Quarzscheibchen gerichtet. Da die Ionenflußdichte über den ganzen Strahlquerschnitt nicht homogen ist, wurde der Ionenstrahl über das Quarzscheibchen gerastert. Dadurch wird eine Fläche von ungefähr $1 \times 1 \text{ cm}^2$ überstrichen. Die Stromdichte am Quarz ist dabei im Bereich von $5 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Durch

Messung der Zunahme der Quarzfrequenz wird die Abnahme der Massenbelegung auf dem Quarz bestimmt. Dabei ist es wichtig, daß der Ionenstrahl den gesamten aktiven Bereich des Quarzes, d. h. jene Fläche, welche die Scherschwingungen ausführt, überdeckt [15]. Dann besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Massenabnahme und der Frequenzänderung Δv :

$$\Delta v = v_2 - v_1 = (1/k) \cdot v_1 \cdot v_2 \cdot \rho \cdot A \cdot \Delta d \quad (4.9)$$

k = $(460 \pm 2,2)$ kHz·g,
 v_1, v_2 = Frequenz vor und nach der Abtragung in kHz,
 ρ = Dichte des Materials in g/cm³,
 A = geätzte Fläche in cm²,
 Δd = Dickenabnahme in cm.

Die Größe k ist eine Gerätekonstante, die beim Bedampfen bestimmt wurde [39]. Die Dichte ρ_{Ce} des Cermets wird folgendermaßen ermittelt :

$$\rho_{Ce} = (1 - f) \cdot \rho_{SiO_2} + f \cdot \rho_{Cu} \quad (4.10)$$

ρ_{SiO_2}, ρ_{Cu} = Dichte von SiO₂ und Cu,
 f = Volumenanteil von Cu im Cermet = Füllfaktor.

Der Füllfaktor wird für jedes Cermet aus dem Herstellungsprotokoll ermittelt (s. Abb. 4).

Um die Zerstäubungsausbeute angeben zu können, ist es nötig, die Anzahl der auftreffenden Ionen zu kennen. Aus diesem Grund wurde zunächst die am Meßkopf ankommende Ladung ermittelt. Der Ladungszustand der Ar-Ionen ist abhängig vom Druck des Ar-Gases und von der Beschaffenheit und Betriebsweise der Ionenquelle. M. v. ARDENNE [4] gibt den Anteil der einfach geladenen Ionen in einer Elektronenstoßquelle mit ca. 90 %, der zweifach geladenen mit 9 % und der dreifach geladenen mit 0,3 % an. Der Anteil der Neutralteilchen im Strahl beträgt etwa 1 % [82]. Aus diesen Anteilen läßt sich zusammen mit der Kenntnis der aufge-

troffenen Ladungsmenge die Zahl der Ar-Atome und damit die Zerstäubungsrate berechnen. Da dies aber nicht das unmittelbare Ziel der Untersuchung war, wurde stattdessen für jede Probe die Abtragerate als Abnahme der Schichtdicke pro Einheit der Ladungsmenge gemessen. Die Abbildung 13 zeigt als Beispiel den linearen Zusammenhang zwischen der Dickenabnahme einer Cu-Schicht und der aufgetroffenen Ladung. Der maximale Fehler in der Dickenbestimmung mit der beschriebenen Methode wurde auf 5 % geschätzt.

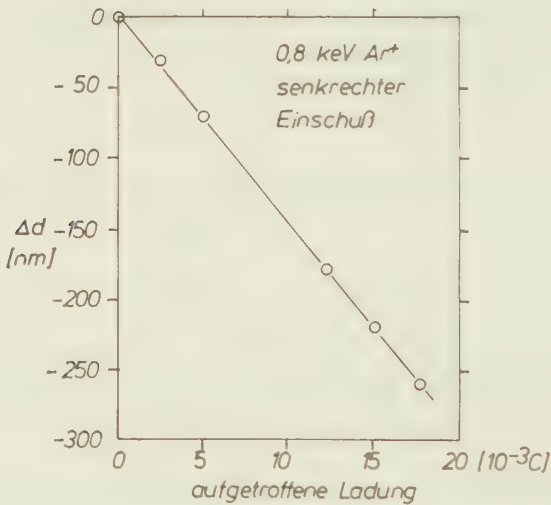


Abbildung 13 : Dickenabnahme der aufgedampften Schicht unter Ionenbeschuß

5. Theorien zum optischen Verhalten der Cermets

Das optische Verhalten kolloidaler Lösungen von Metall in einer Dielektrikumsmatrix wurde erstmals von J. C. MAXWELL-GARNETT 1904 theoretisch beschrieben (s. [69] und [70]). Anlaß dafür war die Suche nach einer Erklärung für die Farbe von Rubingläsern, in welche Gold kolloidal eingelagert ist. Eine umfassende mathematische Darstellung der Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen, deren Größe verhältnismäßig zur Wellenlänge verändert wird, fertigte G. MIE [76] 1908 an. Diese Autoren können stellvertretend für die beiden Betrachtungsweisen gesehen werden, unter denen das optische Verhalten der kolloidalen Lösungen auch heutzutage theoretisch zu erklären versucht wird.

Die eine Modellvorstellung faßt das Kolloid, ausgehend von der MAXWELL-GARNETT-Theorie (MG-Theorie), als makroskopisches Kontinuum auf, das insgesamt mit den Formeln der Elektrodynamik beschrieben wird. Die mikroskopischen Verhältnisse werden nur bei der Einführung der LORENTZ-Feldkorrektur berücksichtigt. Beim zweiten Modell steht die Streuung der elektromagnetischen Welle an Einzelstreuern im Mittelpunkt. Für eine hohe Dichte von Streuern und geringem Teilchenabstand ist jedoch wegen der Vielfachstreuung und der Interferenz der Wellen keine allgemeine Lösung mehr möglich, womit vereinfachende Annahmen über den Strahlungsfluß im Cermet notwendig werden ([61] S.100). Diese Vereinfachungen können so weit gehen, daß auch für dieses Modell ein makroskopischer Standpunkt eingenommen werden muß.

Alle Theorien benötigen die optischen Konstanten der Systembestandteile, also der Matrix und des kolloidal eingelagerten Metalls. Es ist nicht selbstverständlich, daß für die eingelagerten Metallteilchen die optischen Konstanten des massiven Materials genommen werden können. Insbesondere wenn der Teilchendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei der Betriebstemperatur der Schichten ist, kann sich die Dielektrizitätskonstante verändern. Untersuchungen an kleinen Teilchen aus Gold ([29], [85]), bei dem die mittlere

freie Weglänge der Elektronen bei Raumtemperatur ca. 35 nm beträgt, und Silber [25] haben jedoch gezeigt, daß die optischen Konstanten des massiven Materials für λ im μm -Bereich bereits bei Teilchen von etwa 3 nm Durchmesser erreicht werden. Da nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen die Metallteilchen in den hergestellten Cermets sicher größer als 30 nm sind, wurden die optischen Daten von massivem Kupfer für die theoretischen Rechnungen verwendet (s. auch [112], [20]). Verschiedene Autoren ([23], [81]) rechnen aus rein theoretischen Ansätzen eine größenabhängige Dielektrizitätskonstante (ϵ_K) in die Theorien mit ein, finden aber, daß die größenabhängige Korrektur sich nur wenig auf die Transmissionskurve des Cermets auswirkt.

Auch der Brechungsindex von SiO_2 muß einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Grundsätzlich ist es möglich, daß das ursprüngliche SiO_2 beim Verdampfen nichtstöchiometrisch auf dem Substrat abgeschieden wird, sondern in der Form SiO_x , $x \in [1;2]$. Für beliebige $x \in [1;2]$ liegen keine Werte für den Brechungsindex vor, wohl aber für SiO und SiO_2 [86]. Im Bereich von $\lambda = 0,35 \mu\text{m}$ bis $2,7 \mu\text{m}$ ist der Brechungsindex für SiO_2 rein reell. SiO besitzt in diesem Wellenlängenbereich einen kleinen imaginären Anteil ($k < 0,1$), und der Realteil ist gegenüber dem von SiO_2 ungefähr 40 % größer. Beide Materialien unterscheiden sich durch ihre Absorptionsbanden im IR. Eine Transmissionsmessung eines Cermets ($f = 0,29$) auf KBr im Bereich $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$ bis $40 \mu\text{m}$ zeigte, daß die Absorptionsbanden von SiO_2 bei $\lambda = 9 \mu\text{m}$, $12 \mu\text{m}$ und $22 \mu\text{m}$ auftreten (vgl. [1], [79]). Also liegt überwiegend SiO_2 im Cermet vor und für die Rechnungen wurden die optischen Daten von SiO_2 benutzt. Die folgende Abbildung 14 zeigt die Literaturwerte des Brechungsindex von Cu und SiO_2 , die bei den Rechnungen verwendet wurden ([64], [86], [118]).

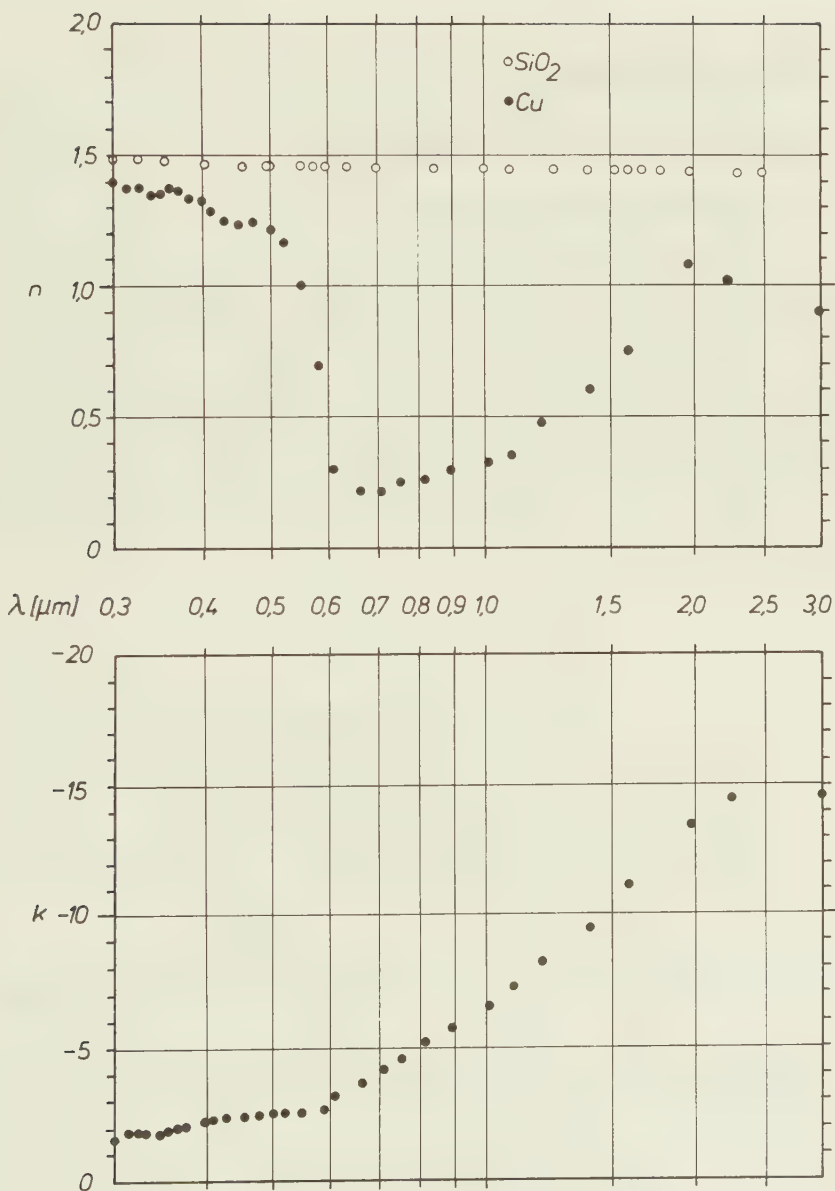


Abbildung 14 : Verwendete Literaturwerte des Brechungsindex von Cu und SiO_2

$k(\text{SiO}_2) = 0$ im aufgetragenen Wellenlängenbereich

5.1. Makroskopische Theorien

5.1.1. Theorien mit der Lorentz – Feldkorrektur

5.1.1.1. Die Maxwell – Garnett – Theorie

Die älteste Theorie -aus den Jahren 1905/6- zum optischen Verhalten von Metallkolloiden stammt von J. C. MAXWELL-GARNETT ([69], [70]). Er wollte die Farberscheinungen bei der Transmission des Lichtes durch Rubingläser erklären. Die Theorie geht aus von einem unendlich ausgedehnten homogenen Medium ("Matrix") mit der Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ_2 . In dieses Medium wird eine Kugel mit dem Radius d gesetzt. Die Kugel besteht aus homogenem Material mit der DK ϵ_1 . Beide Dielektrizitätskonstanten seien skalare Größen. In der folgenden Skizze werden die Verhältnisse verdeutlicht.

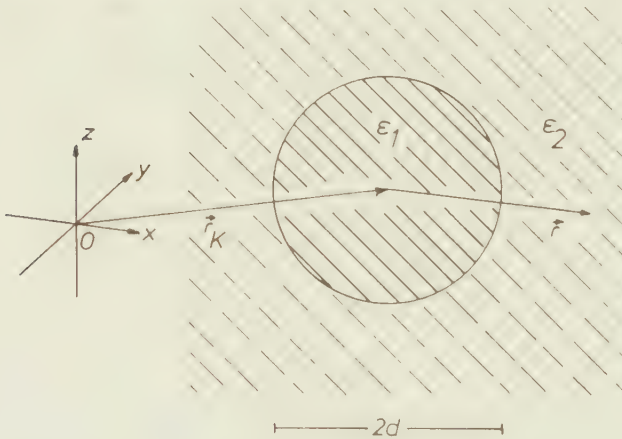


Abbildung 15 : Kugel im homogenen Medium

r = Aufpunkt des elektromagnetischen Feldes

r_K = Ortsvektor der Kugel

Eine einfallende elektromagnetische Welle induziert in der Kugel

oszillierende elektrische und magnetische Multipole. Dadurch wird Energie auch in andere als die ursprüngliche Strahlrichtung transportiert. Die MAXWELL-GARNETT-Theorie ("MG-Theorie") beschränkt sich auf den Fall, daß der Radius d der Kugel klein gegen die Wellenlänge ist ($d \ll \lambda$). Weiterhin wird die statische Näherung benutzt, bei welcher der Abstand r des Aufpunktes des elektromagnetischen Feldes vom Kugelmittelpunkt groß gegen den Radius d der Kugel, aber klein gegen die Wellenlänge λ ist ($d \ll r \ll \lambda$). Gemäß der Voraussetzung $d \ll \lambda$ wird von den Multipolmomenten nur das elektrische Dipolmoment betrachtet. Seine Größe wird aus der Lösung der Laplace-Gleichung berechnet, die unter der Randbedingung befriedigt werden muß, daß für $r = d$ die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes $E(r)$ und die Normalkomponente der elektrischen Verschiebung $D(r)$ stetig sind. Das Dipolmoment ist (s. [54] S. 151) :

$$p_i = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot d^3 \cdot E_{\text{lok}} \quad (5.1)$$

p_i = Dipolmoment der Kugel,
 ϵ_0 = $0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$,
 ϵ_1 = DK des Kugelmateri als,
 ϵ_2 = DK des umgebenden Mediums,
 E_{lok} = lokales elektrisches Feldes am Ort der Kugel,
 d = Kugelradius.

Aus der Gleichung (5.1) kann sofort die Polarisierbarkeit α_p der Metallkugel angegeben werden. Es gilt :

$$p_i = \alpha_p \cdot E_{\text{lok}} \quad (5.2)$$

und somit :

$$\alpha_p = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot d^3 \quad (5.3)$$

Das Cermet enthält nicht nur eine sondern viele Kugeln, die miteinander wechselwirken. Zur näherungsweisen Berechnung der Wechselwirkung der Kugeln untereinander wird folgendermaßen vorgegangen. Aus der Vielzahl der Kugeln wird eine beliebige herausgegriffen. Um diese Kugel wird ein ebenfalls kugelförmiges Testvolumen gelegt, das die herausgegriffene Metalikugel im Zentrum und die nächstgelegenen Kugeln umfaßt. Der Radius des Testvolumens beträgt also einige Kugelradien d . Als nächstes wird das lokale Feld am Kugelort berechnet (s. [60] S.525ff und [54] S.152f). Die Konzentration des Metallanteils sei gering, damit der Term des äußeren Feldes nur mit der DK ϵ_2 der Matrix multipliziert werden muß. Es ergibt sich :

$$E_{lok}(r_K) = \epsilon_2 \cdot E(r_K) + E_p(r_K) + E_i(r_K) \quad (5.4)$$

$E(r_K)$ = aufgeprägtes äußeres Feld,

$E_p(r_K)$ = Feldbeitrag von Kugeln, die außerhalb des betrachteten Testvolumens liegen. Dieser Feldbeitrag wird in einer Kontinuumsnäherung zusammengefaßt.

$E_i(r_K)$ = direkte elektrostatische Wechselwirkung der Dipole innerhalb des Testvolumens,

r_K = Ortsvektor der Kugel.

Die Ermittlung des Feldanteils $E_p(r)$ führt zur LORENTZ-Feldkorrektur (s. [6] S.541 und [54] S.153) :

$$E_p(r) = (1/3\epsilon_0) \cdot P(r) \quad (5.5)$$

$P(r)$ = Polarisation.

Die Größe $E_i(r)$ hängt von den Dipolmomenten p_i der umgebenden Kugeln und deren Anordnung ab. Wenn die Kugeln wie in einem

primitiven kubischen Gitter angeordnet sind, dann verschwindet E_i an der Stelle der Gitterplätze (s. [54] S.153). Ebenfalls ist E_i gleich 0 an den Kugelorten, wenn die Kugeln zufällig verteilt sind (s. [54] S.154). In der MG-Theorie wird E_i immer gleich 0 gesetzt. Der Einfluß verschiedener Anordnungen wird in der Theorie von D. R. McKENZIE, R. C. MCPHEDRAN und G. H. DERRICK behandelt [74] (s. 5.1.1.2.). Das lokale Feld E_{lok} ist in der MG-Theorie also :

$$E_{lok} = \epsilon_2 \cdot E + (1/3\epsilon_0) \cdot P \quad (5.6)$$

Der Faktor vor P heißt Entelektrisierungs- oder Depolarisationsfaktor. Nach den Materialgleichungen der Elektrodynamik ist :

$$P = (\epsilon - \epsilon_2) \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad (5.7)$$

ϵ = DK des Cermets.

Aus (5.6) und (5.7) gewinnt man eine Beziehung zwischen E und E_{lok} :

$$E_{lok} = [(\epsilon + 2\epsilon_2)/3] \cdot E \quad (5.8)$$

Die Polarisation pro Volumeneinheit des Cermets läßt sich bestimmen zu :

$$P = (N/V) \cdot \alpha_P \cdot E_{lok} \quad (5.9)$$

N/V = Anzahl der Metallkugeln im Volumen V.

Wenn in (5.9) P und E_{lok} durch die Ausdrücke aus (5.7) und (5.8) ersetzt werden erhält man die CLAUSIUS-MOSOTTI-Formel, die nach theoretischen Untersuchungen eine gute Näherung für ein räumlich wenig veränderliches Feld ist [35] :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = \frac{N\alpha_p}{3\epsilon_0} \quad (5.10)$$

In die CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung wird die Polarisierbarkeit α_p aus (5.3) eingesetzt :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} + \frac{4\pi Nd^3}{3V} \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} = 0 \quad (5.11)$$

Es wird die Abkürzung eingeführt :

$$f = (N/V) \cdot (4\pi/3) \cdot d^3 = \text{Volumenanteil des Metalls} = \\ = \text{Füllfaktor.}$$

(5.11) kann umgeformt werden zu :

$$\epsilon = \epsilon_2 \cdot \frac{1 + 2f[(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)]}{1 - f[(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)]} \quad (5.12)$$

Die Formeln (5.11) und (5.12) sind gleichwertige Fundamentalformen für die Bestimmung von ϵ nach der MG-Theorie. Beide Gleichungen enthalten keinen Parameter mehr für den Radius der Metallkugeln, sondern nur noch die makroskopische Größe des Füllfaktors.

Zur Übersicht seien die Voraussetzungen und Besonderheiten der MG-Theorie zusammengefaßt :

- Die Metallteilchen sind gleich groß und kugelförmig.
Der Durchmesser der Kugeln ist klein gegen die Wellenlänge ($\varnothing \leq 50 \text{ nm}$).
- Die durch die Metallteilchen induzierte Polarisierung erfolgt instantan.
- Der Füllfaktor muß klein ($f \leq 0,2$) und der Abstand der Teilchen muß groß sein, damit die Kugeln als unabhängige Streuer wirken.

Einfache Maxwell-Garnett-Theorie

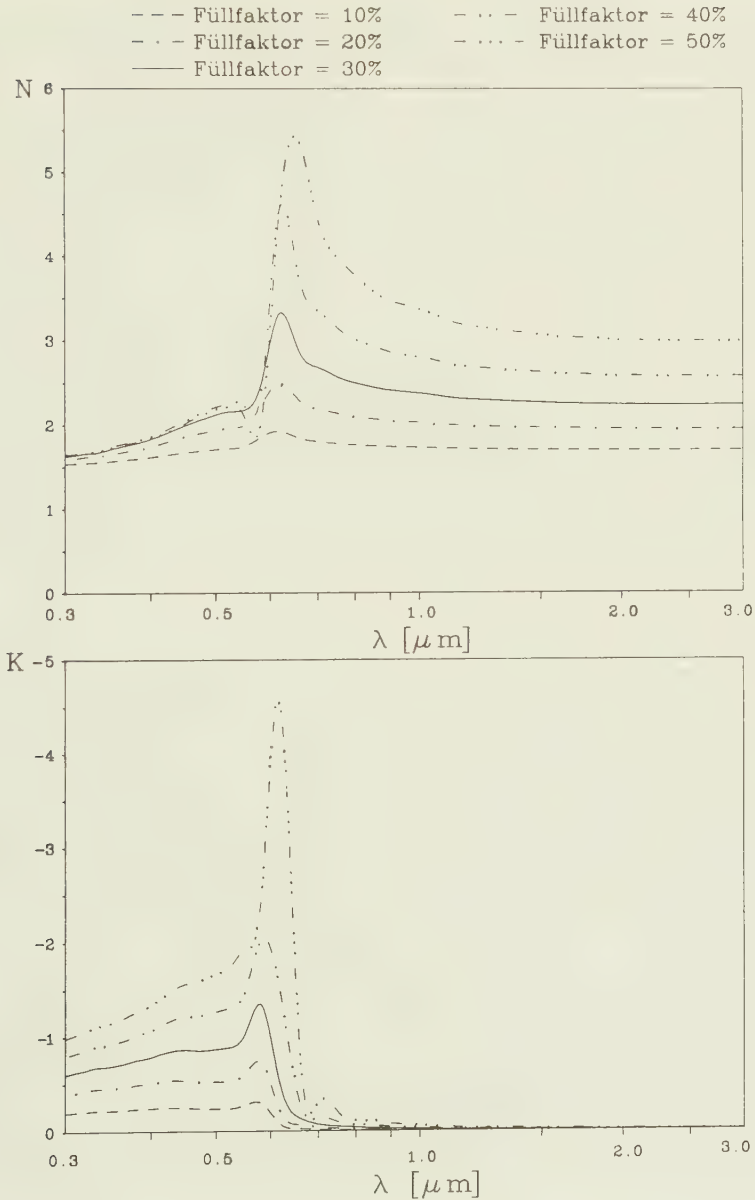


Abbildung 16 : Variation des Füllfaktors für ein
Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

- Die MG-Theorie ist eine statische Näherung ("Nahzonennäherung" der Elektrodynamik).

In der Abbildung 16 ist der Real- und Imaginärteil des Brechungsindex $\tilde{n}_{\text{Ce}}$ eines Cu-SiO₂-Cermets nach der MG-Theorie gegen die Wellenlänge für verschiedene Füllfaktoren aufgetragen, wobei $\tilde{n}_{\text{Ce}} \cdot \tilde{n}_{\text{Ce}}^* = \epsilon$ ist. Für $\tilde{n}_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} + ik_{\text{Cu}}$ und n_{SiO_2} wurden die experimentellen Werte aus Abbildung 14 verwendet ([64], [86], [118]). Die eingezeichneten Kurven wurden zwischen den berechneten Werten mit kubischen Splines interpoliert. Im Wellenlängenbereich um 0,6 μm ist eine deutliche Resonanzüberhöhung ("dielektrische Anomalie" bei λ_R) feststellbar, welche die Lage der Kante im Absorptionsspektrum bestimmt. Die Größe der Überhöhung wächst mit zunehmendem Füllfaktor und verschiebt sich um einige zehn nm zu größeren Wellenlängen. Die zu geringe Verschiebung stimmt nicht mit dem Experiment überein, bei dem mit zunehmenden Füllfaktor wesentlich größere Verschiebungen der Absorptionskante zum langwelligen Spektralbereich zu beobachten sind (s. 6.3.).

Es ist für die Auswahl von Materialkombinationen zur Herstellung von Cermets hilfreich, die Lage λ_R der Absorptionskante zu kennen. Aus den Kurven der MG-Theorie kann man λ_R für unterschiedliche Kombinationen und verschiedene Füllfaktoren entnehmen. Zu Cu, Ag, Au, Al, SiO₂, MgO und Al₂O₃ wurde die Berechnung von $\tilde{n}_{\text{Ce}}$ nach der MG-Theorie durchgeführt. Die DK der Komponenten wurde Datensammlungen experimenteller Werte entnommen ([64], [86], [118]). Im Bereich von $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ bis $1,0 \mu\text{m}$ ist die DK der Isolatoren (SiO₂, MgO und Al₂O₃) mit einer Genauigkeit von 1 % wellenlängenunabhängig und rein reell. In der untenstehenden Tabelle 10 sind die Werte von λ_R aufgeführt. Liegt λ_R bei größeren Wellenlängen, so ist der Absorptionskoeffizient über einen weiteren Bereich des solaren Spektrum größer. In diesem Fall genügt eine geringere Cermet-Dicke. Mit MgO und Al₂O₃ ergeben sich nur geringe Änderungen der Lage von λ_R im Vergleich zu SiO₂. Bei Ag und Au werden keine höheren Werte für λ_R erreicht. Zudem sind diese Elemente teurer als Cu und Al.

Tabelle 10 : λ_R für verschiedene Materialkombinationen

SiO₂ : $\epsilon_2 = 2,1$
 MgO : $\epsilon_2 = 3,03$
 Al₂O₃ : $\epsilon_2 = 3,1$
 T = 300 K

f = 0,3

λ_R [μm]

	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
Cu	0,58	0,61	0,61
Ag	0,43	0,49	0,49
Au	0,55	0,60	0,60
Al	0,73	0,76	0,76

Nur Al als Cermet-Bestandteil ergibt einen höheren Wert als Cu. Also kann der solare Absorptionsgrad bei einem Al-SiO₂-Cermet gegenüber einem Cu-SiO₂-Cermet noch besser sein.

Die MG-Theorie liefert für das Cu-SiO₂-Cermet nur eine geringe Verschiebung von λ_R . Für die in der Tabelle 10 aufgeführten Materialzusammenstellungen wurde die Verschiebung von λ_R mit der Änderung des Füllfaktors an Hand der berechneten Kurven untersucht. Die Ergebnisse wurden in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Während für Cu und Al der Wert von λ_R nur gering oder nicht feststellbar von f abhängt, ist der Einfluß von f auf λ_R bei Ag und Au stärker ausgeprägt. Die Abhängigkeit der Lage von λ_R vom Füllfaktor kann ausgehend von der Gleichung (5.12) untersucht werden. Bei $\lambda = \lambda_R$ wird der Imaginärteil des Brechungsindex $\tilde{n}_{Ce}$ maximal. Ein Vergleich der Kurven von k_{Ce} mit denen zum

Tabelle 11 : Lage von λ_R in Abhängigkeit vom Füllfaktor

T = 300 K

f	λ_R [μm]			
	Cu/SiO ₂	Ag/SiO ₂	Au/SiO ₂	Al/SiO ₂
0,1	0,58	0,40	0,52	0,73
0,2	0,58	0,42	0,54	0,73
0,3	0,58	0,43	0,54	0,73
0,4	0,61	0,47	0,58	0,73
0,5	0,62	0,50	0,61	0,73

Imaginärteil der DK ϵ des Cermets zeigte, daß $\text{Im}(\epsilon)$ an der gleichen Stelle wie k_{Ce} ein Maximum besitzt. Es vereinfacht die Suche nach dem Maximum, wenn man schreiben kann :

$$\frac{d}{d\lambda} \text{Im}(\epsilon(\lambda)) = 0 \quad (5.13)$$

Der Imaginärteil ϵ'' ist :

$$\epsilon'' = \epsilon_1'' \cdot (\epsilon_2)^2 \cdot \frac{9f}{[(1-f)\epsilon_1' + (2+f)\epsilon_2]^2 + (1-f)^2(\epsilon_1'')^2} \quad (5.14)$$

ϵ = DK des Cermets mit $\epsilon = \epsilon' + i \cdot \epsilon'' \in \mathbb{C}$,

ϵ_1 = DK des Metalls mit $\epsilon_1 = \epsilon_1' + i \cdot \epsilon_1'' \in \mathbb{C}$,

ϵ_2 = DK der Matrix mit $\epsilon_2 \in \mathbb{R}$,

f = Füllfaktor.

Die Differentiation ergibt :

$$\begin{aligned}
 (d\varepsilon''/d\lambda) = & (1/HN)^2 \cdot \{[(1-f)\varepsilon_1' + (2+f)\varepsilon_2]^2 + (1-f)^2(\varepsilon_1'')^2\} \cdot \\
 & \cdot \{(\varepsilon_2')^2 \cdot 9f \cdot (d\varepsilon_1''/d\lambda)\} - (1/HN)^2 \cdot \{\varepsilon_1''(\varepsilon_2')^2 \cdot 9f\} \cdot \\
 & \cdot \{2[(1-f)\varepsilon_1' + (2+f)\varepsilon_2] \cdot (1-f) \cdot (d\varepsilon_1'/d\lambda) + \\
 & + 2(1-f)^2(d\varepsilon_1''/d\lambda)\} \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

$$HN = [(1-f)\varepsilon_1' + (2+f)\varepsilon_2]^2 + (1-f)^2(\varepsilon_1'')^2.$$

Grundsätzlich kann aus (5.15) λ_R bestimmt werden, wenn jeweils eine analytische Form für $\varepsilon_1'(\lambda)$, $\varepsilon_1''(\lambda)$ und ε_2 zur Verfügung steht. Das Ziel ist, die Lage von λ_R aus wenigen Materialkonstanten (Plasmafrequenz, Relaxationszeit des Metalls) zu berechnen. Die DK ε_2 kann im Intervall $\lambda \in [0,3\mu\text{m}; 1,0\mu\text{m}]$ als konstant und rein reell angesehen werden. Nach dem Modell des freien Elektronengases kann man für ε_1 unter Vernachlässigung von Interbandübergängen schreiben [118] :

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{a^2 \omega_p^2 \lambda^2}{a^4 + [(a\lambda)/\tau]^2} + i \cdot \frac{(a/\tau) \omega_p^2 \lambda^3}{a^4 + [(a\lambda)/\tau]^2} \quad (5.16)$$

$a = 2\pi c$,

$c = \text{Vakuumlichtgeschwindigkeit} = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$,

$\omega_p = \text{Plasmafrequenz}$,

$\tau = \text{Relaxationszeit}$.

Ein Vergleich von Werten, die mit (5.16) errechnet wurden, mit den Daten aus Experimenten [118] zeigt, daß dieser Ansatz nicht die DK zu Cu, Ag, Au und Al gleich gut beschreiben kann. Die Verwendung der Formel (5.16) in (5.15) brachte gute Ergebnisse für Ag und konnte für Au die relative Verschiebung der Kante, wie sie sich aus den experimentellen Daten in der MG-Formel (5.12) ergibt, wiedergeben. Zunächst wird daher die Berechnung von λ_R für Ag erläutert.

Die Gleichung (5.15) wird umgeformt zu :

$$(\epsilon_1' + \frac{2+f}{1-f} \cdot \epsilon_2)^2 = 2\epsilon_1''(\epsilon_1' + \frac{2+f}{1-f} \cdot \epsilon_2) \cdot Q + (\epsilon_1'')^2 \quad (5.17)$$

$$Q = \frac{d\epsilon_1'/d\lambda}{d\epsilon_1''/d\lambda}.$$

Die Wellenlänge λ ist ungefähr $0,5 \mu\text{m}$. Für Ag ist die Relaxationszeit τ gleich $8,6 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ ([66] S. 214). Damit ist $(a/\tau)\lambda^2 \ll a^4$, und ϵ_1' , ϵ_1'' , Q können vereinfacht geschrieben werden :

$$\epsilon_1' = 1 - [(\omega_p/a)\lambda]^2 \quad (5.18a)$$

$$\epsilon_1'' = (\omega_p)^2 / (a^3 \tau) \lambda^3 \quad (5.18b)$$

$$Q = (-2/3) \cdot a \tau \cdot (1/\lambda) \quad (5.18c)$$

Setzt man die Ausdrücke (5.18) in (5.15) ein, so erhält man eine Gleichung 6. Grades in λ , die mit der Substitution $x \equiv \lambda^2$ in eine Gleichung 3. Grades der folgenden Form übergeführt werden kann :

$$x^3 + Ax^2 + Bx + C = 0 \quad (5.19)$$

$$A = (1/3) \cdot a^2 \tau^2,$$

$$B = \frac{2}{3} \cdot \frac{a^4 \tau^2}{\omega_p^2} \left(1 + \frac{2+f}{1-f} \cdot \epsilon_2\right),$$

$$C = -\left(1 + \frac{2+f}{1-f} \cdot \epsilon_2\right) \cdot \frac{2}{\omega_p^4} (a^6 \tau^2).$$

Mit einer weiteren Substitution ($y \equiv \lambda^2 + (1/9)a^2 \tau^2$) wird (5.19) so umgewandelt, daß die Cardanischen Formeln zur Lösung kubi-

scher Gleichungen anwendbar sind. Die Lösungen sind :

$$(\lambda_{R,i})^2 = y_i - (1/9) \cdot a^2 \tau^2, \quad i=1,2,3 \quad (5.20)$$

$$y_1 = u + v, \quad y_2 = \delta_1 u + \delta_2 v, \quad y_3 = \delta_2 u + \delta_1 v,$$

$$u = (D + E)^{1/3}, \quad v = (D - E)^{1/3},$$

$$\delta_1 = (-1/2) + (\sqrt{3}/2)i, \quad \delta_2 = (-1/2) - (\sqrt{3}/2)i$$

$$D = \frac{a^6 \tau^4}{\omega_p^2} \cdot \left(1 + \frac{2+f}{1-f} \cdot \epsilon_2\right),$$

$$E = \left[\left(\frac{a^{12} \tau^8}{\omega_p^4} \right) \cdot \left(1 + \frac{2+f}{1-f} \cdot \epsilon_2\right)^2 - \left(\frac{a^4 \tau^4}{81} \right)^{3/2} \right].$$

In der Tabelle 12 sind die Werte aufgeführt, die für Ag berechnet wurden (vgl. mit Werten aus experimentellen Daten in Tabelle 11).

Tabelle 12 : λ_R für Ag/SiO₂, berechnet nach dem Ansatz für freie Elektronen (5.17)

$$\omega_p = 1,87 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}, \quad \tau = 8,6 \cdot 10^{-15} \text{ s (s. [66] S. 213)},$$

$$a = 1,89 \cdot 10^9 \text{ ms}^{-1}, \quad \epsilon_2 = 2,1, \quad T = 300 \text{ K}$$

f	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\lambda_R [\mu\text{m}]$	0,356	0,381	0,411	0,450	0,497

Die Werte aus den experimentellen Daten werden gut wiedergegeben. Die absolute Lage von λ_R erscheint für Au bei Werten, die um 0,15 μm zu klein sind, doch wird die Verschiebung von λ_R in der richtigen Größe bestimmt. Der Füllfaktor beeinflusst nach (5.19) λ_R nur wenig, weil er in die Lösungen (5.20) nur mit der Quadratwurzel eingeht.

Wenn λ_R aus der Tabelle 10 für Cu und Al durch eine analytische Beschreibung von ϵ_1 reproduziert werden soll, dann

werden die experimentellen Werte der DK ϵ_1 zwischen $\lambda \approx 0,4 \mu\text{m}$ und $\lambda \approx 0,75 \mu\text{m}$ besser durch die folgende Formel beschrieben :

$$\epsilon_1' = 1 - \lambda/\lambda_P \quad (5.21a)$$

$$\epsilon_1'' = \frac{\beta}{(2\pi c)^2 [(1/\lambda) - (1/\lambda_0)]^2 + \gamma^2} \quad (5.21b)$$

$\lambda_P, \lambda_0, \beta, \gamma^2$ = Anpassungsparameter.

Der Parameter γ^2 bedeutet im physikalischen Sinn eine Dämpfungs-konstante. In der Abbildung 17 sind für Cu die experimentellen Werte der DK ([64] und [118]) und die Kurve mit der besten Anpassung nach (5.21) eingezeichnet. Mit dem Ansatz (5.21) wird die Größe Q (Definition s. 5.17) :

$$Q = - \frac{1}{2\pi\lambda_P} \cdot \frac{[(2\pi c)^2 (1 - \lambda/\lambda_0)^2 + \gamma^2 \lambda^2]^2}{(2\pi c)^2 (1 - \lambda/\lambda_0) \lambda} \quad (5.22)$$

Wenn die Ausdrücke (5.21) und (5.22) in die Bestimmungsgleichung für λ_R (5.17) eingesetzt werden, dann entsteht eine Gleichung 8. Grades in λ . Da alle Terme von der gleichen Größenordnung sind, kann keine näherungsweise Vereinfachung durchgeführt werden. Die Gleichung ist dann nur mit numerischen Verfahren lösbar.

Um die sehr kleine Verschiebung von λ_R für Cu und Al mit der Formel (5.17) verstehen zu können, wird für die näherungsweise Berechnung der DK in der Umgebung von λ_R besser eine lineare Anpassung benutzt :

$$\epsilon_1' = A + B\lambda \quad (5.23a)$$

$$\epsilon_1'' = C + D\lambda \quad (5.23b)$$

$$\Rightarrow Q = B/D \quad (5.23c)$$

$$\lambda_R = (-a_1)/2 + [(a_1/2)^2 - a_2]^{1/2} \quad (5.24)$$

$$a_1 = \frac{2}{3B^2 - D^2} \cdot [2B(A + \frac{2+f}{1-f}\epsilon_2) + B^2C/D - CD],$$

$$a_2 = \frac{1}{3B^2 - D^2} \cdot [(A + \frac{2+f}{1-f}\epsilon_2)^2 + 2BC/C \cdot (A + \frac{2+f}{1-f}\epsilon_2) - C^2].$$

Mit den Werten für Cu (s. Abb. 17) wird λ_R zu $0,61 \mu\text{m}$ bestimmt. Dieser Betrag variiert mit dem Füllfaktor ($f = 0,1$ bis $0,5$) nur um $0,01 \mu\text{m}$. Für Al betragen die Werte $A = 368$, $B = -5,33 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$, $C = 255$ und $D = -3,75 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Diese ergeben $\lambda_R = 0,71 \mu\text{m}$ und eine Änderung $\Delta\lambda_R = 0,01 \mu\text{m}$ für $f = 0,1$ bis $0,5$. Die Voraussetzung für diese geringe Variation nach der MG-Theorie ist, daß die Steigung $d\epsilon_1'/d\lambda$ und $\epsilon_1''/d\lambda$ in der Umgebung von λ_R groß ist. Wenn sich der Term $(2+f)/(1-f)$ durch eine Variation von f ändert, dann führt eine kleine Änderung von λ zu einer größeren bei $\epsilon_1'(\lambda)$ und $\epsilon_1''(\lambda)$. Damit ist die Gleichung (5.17) wieder erfüllt.

Stellt man die Methoden, zu einer Abschätzung für λ_R gegenüber, so muß berücksichtigt werden, daß die Literaturwerte für ω_p und τ streuen. Zur näherungsweisen Anpassung der DK im Bereich von λ_R muß erst die Güte der Näherung geprüft werden. Die Parameter der Näherungsformel müssen aus den experimentellen Werten gewonnen werden. Deswegen ist es meistens günstiger, die Lage von λ_R den Kurven, die mit der Gleichung (5.12) aus experimentellen Daten bestimmt wurden, zu entnehmen.

Die einschränkende Idealisierung bei den Voraussetzungen der MG-Theorie ist die Annahme von kugelförmigen Cu-Teilchen. Die wirkliche Teilchengestalt, die in elektronenmikroskopischen Aufnahmen gesehen wurde ([23], [44], [81], [95], [112]), weicht von der Kugel ab und ist durch keine einfache geometrische Figur vollkommen und einheitlich beschreibbar. Der Wirklichkeit näher kommen allerdings Rotationsellipsoide, für welche die Polarisierbarkeit noch analytisch bestimmbar ist. Die folgende Skizze versucht dies zu zeigen.

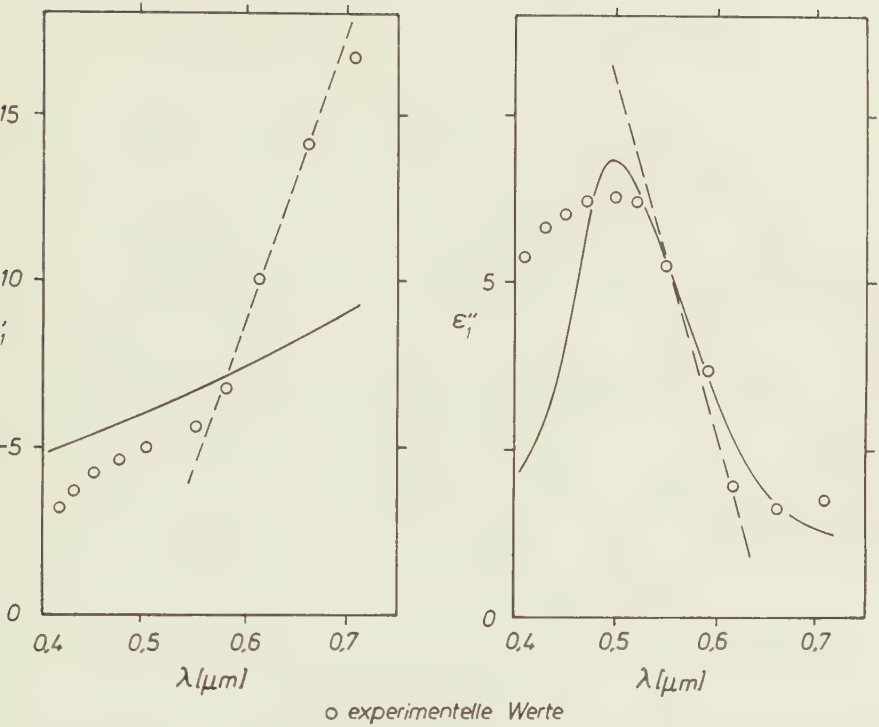


Abbildung 17 : Experimentelle DK von Cu und Anpassungskurve

Durchgezogene Kurve = Anpassung nach (5.21) mit
 $\lambda_P = 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, $\lambda_O = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $\beta = 2 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$,
 $\gamma^2 = 2,9 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-2}$;
 gestrichelte Linie = Anpassung nach (5.23) mit $A = 45$,
 $B = -9 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, $C = 32,5$, $D = -5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Die Geraden mit der besten Anpassung sind in der Abbildung 17 gestrichelt eingezeichnet, und die Parameter A, B, C, D sind für Cu angegeben. (5.23) und (5.17) ergeben zusammen eine quadratische Gleichung. Deren Lösung ist :

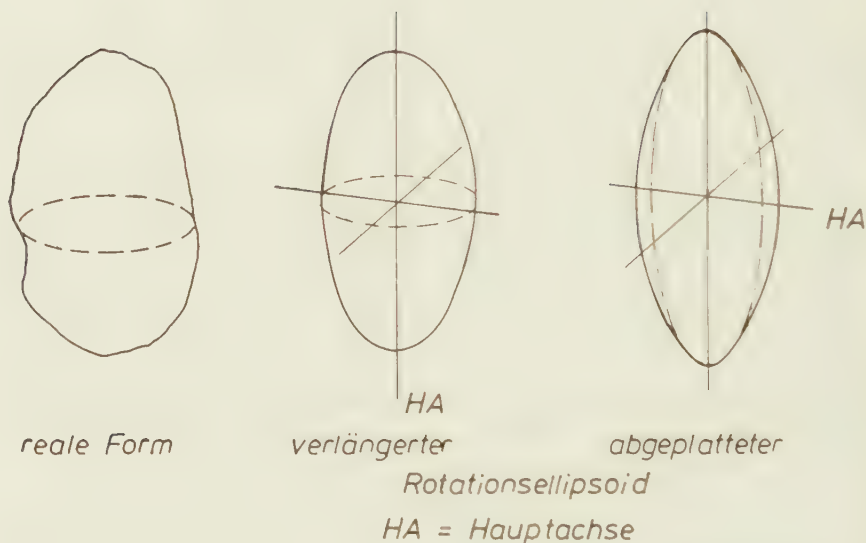


Abbildung 18 : Vergleich zwischen realer Teilchenform und Rotationsellipsoid

Daher wurde die MG-Theorie für Rotationsellipsoide verallgemeinert [38]. Bei Rotationsellipsoiden erhält man eine andere Polarisierbarkeit als nach Gleichung (5.3), welche für Kugeln gilt. Diese Änderung überträgt sich auf die Fundamentalformel (5.11) ([23], [38], [40], [41], [80], [81]) :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} + q \cdot f \cdot \sum_i \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{L_i \epsilon_1 + (1-L_i) \epsilon_2} = 0 ; i = 1, 2, 3 \quad (5.25)$$

L_i = Depolarisationsfaktor ($L_1 \leq L_2 \leq L_3$),

q = Geometriefaktor, der die Orientierung der Rotationsellipsoide bezüglich der Schwingungsebene von E berücksichtigt;

für verlängerte Ellipsoide ("Zigarrenform") :

$$L_1 = (1-e^2)/(2e^3) \cdot (\ln((1+e)/(1-e)) - 2e),$$

$$L_2 = L_3 = 1/2 \cdot (1-L_1),$$

$$e = (1-c^2/a^2)^{1/2},$$

c/a = Achsenverhältnis ($a > c$);

für abgeflachte Ellipsoide ("Diskusform") :

$$L_3 = (e^{-3} + e^{-1}) \cdot (e - \arctan(e)),$$

$$L_1 = L_2 = 1/2 \cdot (1-L_3),$$

$$e = (a^2/c^2 - 1)^{1/2}.$$

Der Geometriefaktor q ist in der Tabelle 13 angegeben (nach [40]). Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist keine bevorzugte Orientierung der Metallteilchen zu erkennen ([23], [44], [81], [95], [112]). Deswegen wird in der Formel (5.25) $q = 1/3$ gesetzt.

Wenn das Achsenverhältnis sehr klein wird, dann muß nach R. W. COHEN et al. [23] an der MG-Theorie eine Korrektur angebracht werden. Im Grenzfall gleich ausgerichteter flacher Metallplättchen, deren Oberflächennormale senkrecht zum elektrischen Feld steht ($q = 1$, $L_1 = L_2 = L_3 = 0$), verschwindet die Polarisation P außerhalb der Teilchen. In diesem Fall ist keine

Tabelle 13 : Geometriefaktor q

HA = Hauptachse der Ellipsoide

Teilchenform	Orientierung	q
Kugel	-	1
verlängerte Ellipsoid	regellos	1/3
	HA parallel E	1/2
	HA senkrecht E	1
abgeplattete Ellipsoid	regellos	1/3
	HA parallel E	1/2
	HA senkrecht E	1

Feldkorrektur bezüglich **E** nötig, und die DK ϵ ist dann einfach der gewichtete Mittelwert aus ϵ_1 und ϵ_2 :

$$\epsilon = (1-f) \cdot \epsilon_2 + f \cdot \epsilon_1 \quad (5.26)$$

Sind die Oberflächennormalen parallel zum elektrischen Feld, dann bilden die Metallplättchen hintereinandergeschaltete Kondensatoren ($q = 1$, $L_1 = 1$, $L_2 = L_3 = 0$) mit der effektiven DK ϵ :

$$\epsilon^{-1} = (1-f) \cdot (\epsilon_2)^{-1} + f \cdot (\epsilon_1)^{-1} \quad (5.27)$$

Die korrigierte Formel lautet :

$$\sum_i \left(\frac{\epsilon - \epsilon_2}{L_i \epsilon + (1-L_i) \epsilon_2} + f \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{L_i \epsilon_1 + (1-L_i) \epsilon_2} \right) = 0 \quad (5.28)$$

mit $i = 1, 2, 3$

Maxwell-Garnett-Theorie für Ellipsoide

verlängerte Ellipsoidform

Füllfaktor = 35%

- Kugelform
- · - Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis = 0.80
- Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis = 0.60
- · · Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis = 0.50

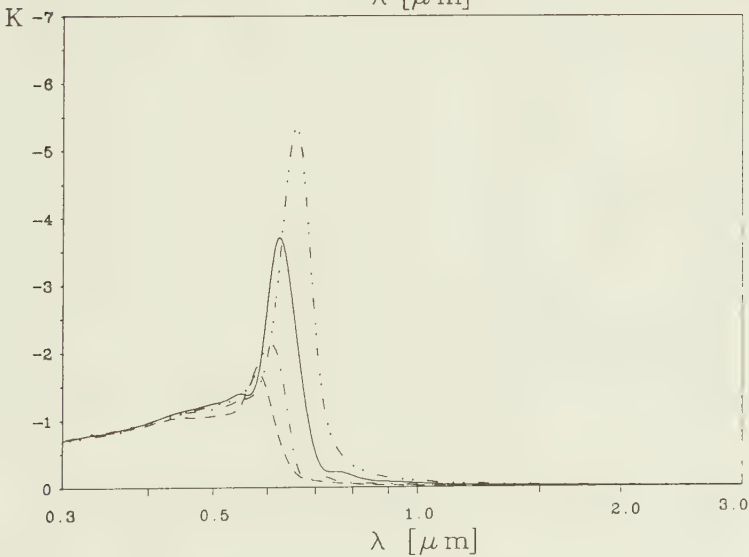
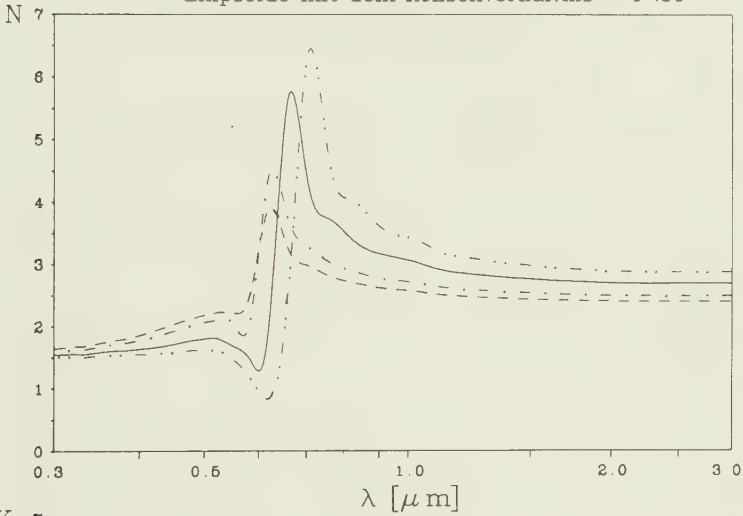


Abbildung 19a : Variation des Achsenverhältnisses c/a für ein Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

Maxwell-Garnett-Theorie für Ellipsoide

abgeflachte Ellipsoidform

Füllfaktor = 35%

--- Kugelform

- · - Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis = 0.80

— Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis = 0.60

- · · Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis = 0.50

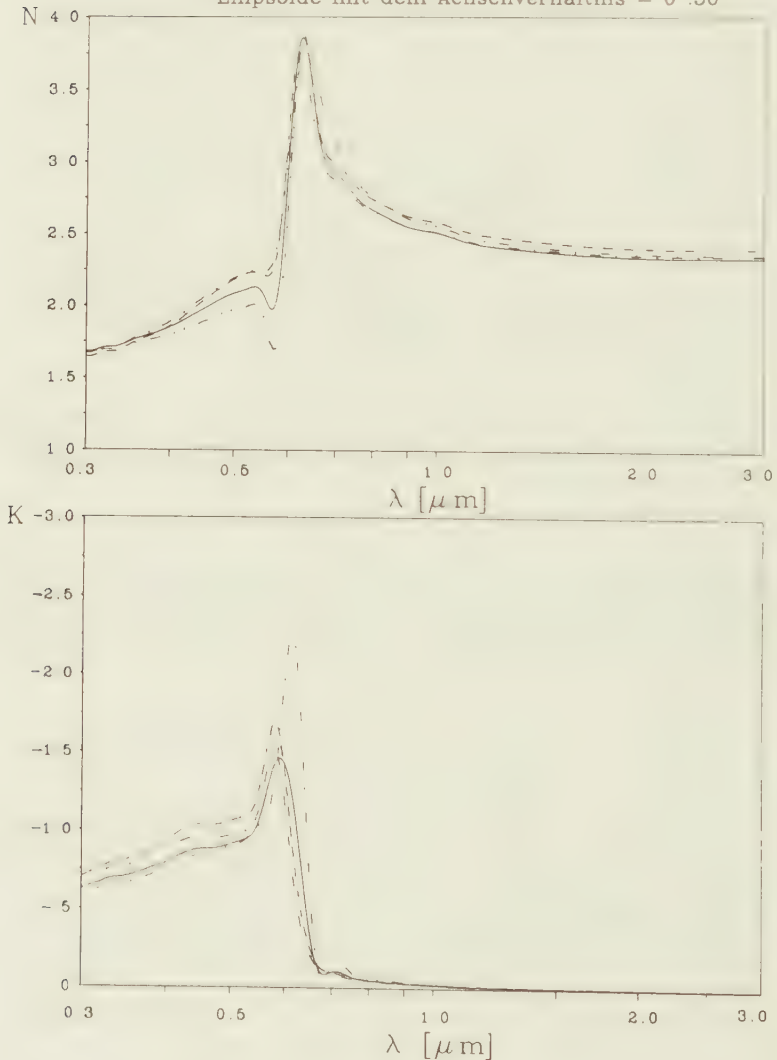


Abbildung 19b : Variation des Achsenverhältnisses c/a für ein Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

In der Abbildung 19 sind Real- und Imaginärteil von $\tilde{n}_{Ce}$ für einen konstanten Füllfaktor dargestellt. Im Fall der verlängerten Ellipsoide wird mit zunehmender Verzerrung der Ellipsoide, d. h. mit abnehmendem Achsenverhältnis, die Resonanzüberhöhung ausgeprägter und zu größeren Wellenlängen verschoben. Dieser Effekt tritt dagegen bei den abgeflachten Ellipsoiden wesentlich schwächer auf.

Es wurde von zahlreichen Autoren versucht, die einschränkenden Voraussetzungen der MG-Theorie zu erweitern. Die Abänderungen im theoretischen Ansatz sind :

- Die Annahme, daß alle Teilchen gleich und von gleicher Form sind, wird aufgegeben. Stattdessen wird eine Verteilungsfunktion für die Teilchengröße und die Achsenverhältnisse der Rotationsellipsoide eingeführt ([41], [42], [81]).
- Die Induzierung der Polarisation erfolgt nicht mehr instantan, sondern mit einer Phasenverschiebung gegenüber dem aufpragenden Feld E. P ist retardiert ([41], [43]).
- Es wird nicht nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Metallteilchen berücksichtigt. Auch höhere Multipole werden in die Rechnung einbezogen ([20], [112]).

Die aufgeführten Abänderungen führen zu keinem wesentlich anderem Verhalten der MG-Theorie in der Abhängigkeit von den Größen ϵ_1 , ϵ_2 und f. Die Resonanzstelle λ_R wird z. B. durch die Einbeziehung höherer Multipole nur um maximal 0,1 μm verschoben ([20], [112]). Die Retardierung wirkt sich nur geringfügig auf die Absorption im nahen IR für $f > 0,2$ und $d > 100$ nm aus [43].

Die Cermets sind Mischungen aus einem Leiter und einem Isolator. Mit zunehmendem Füllfaktor wird es daher zur "Hopping"-Leitung zwischen den Metallteilchen kommen [13]. Diese Leitung durch Perkolation wurde experimentell bei Cermets untersucht (z. B. [123]). Eine Theorie, welche die DK ϵ des Cermets angibt, sollte auch die Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ beschreiben, da ϵ mit σ zusammenhängt :

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon' + i \cdot [\sigma / (4\pi\omega)] \\ \omega &= (2\pi c) / \lambda. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Einfache Maxwell-Garnett-Theorie

- Füllfaktor = 40%
- · - Füllfaktor = 40% mit Matrizeninversion
- Füllfaktor = 50% mit Matrizeninversion

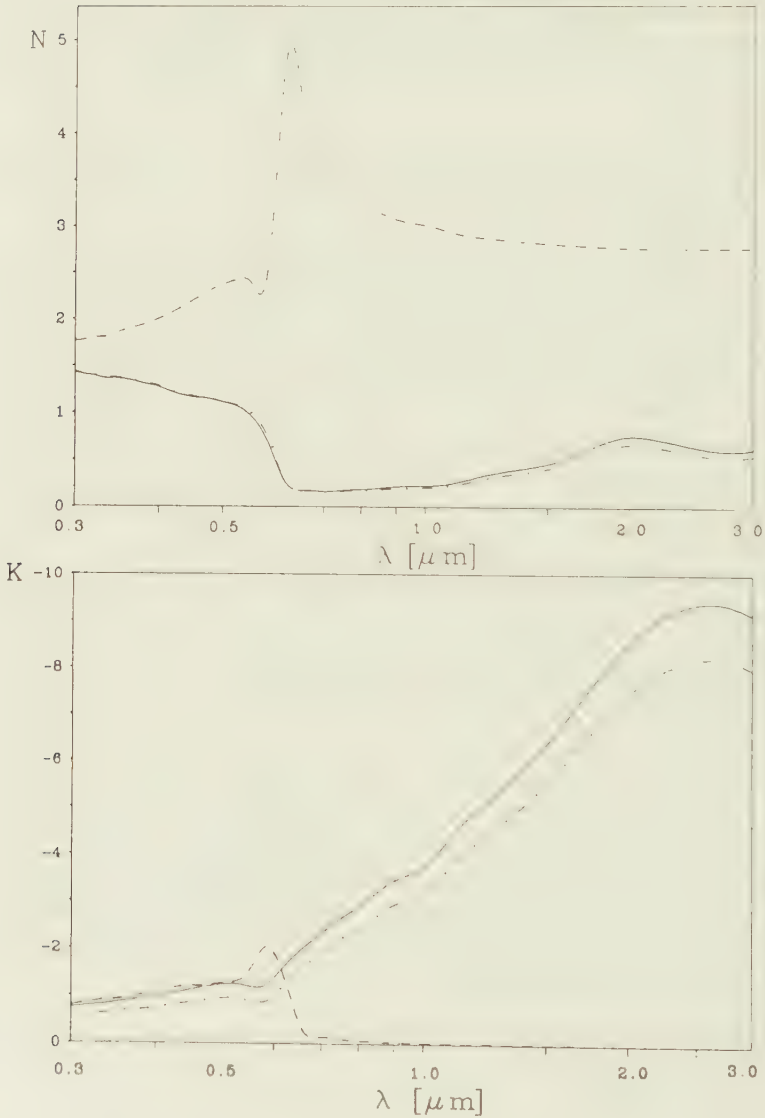


Abbildung 20 : Auswirkung der Matrizeninversion bei einem Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

Die MG-Theorie liefert für alle Füllfaktoren außer $f = 1$ im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ den Wert $\sigma \sim \epsilon'' = -2nk = 0$. Es gibt keine Perkolationsschwelle für den Füllfaktor f , ab welcher die Leitfähigkeit anzusteigen beginnt [103]. Das Einsetzen der Leitfähigkeit wird deswegen bei der MG-Theorie herbeigeführt durch Matrixinversion bei einem Füllfaktor, der im Experiment der Perkolationsschwelle entspricht. Die Abbildung 20 zeigt die Auswirkung der Matrixinversion auf Real- und Imaginärteil von $\tilde{n}_{\text{Koll}}$ für einen Metallanteil im Volumen von 40 %. Bei der Matrixinversion ändert sich das Verhalten der Kurven für n und k sehr. Am auffälligsten ist das starke Ansteigen von k bei größeren Wellenlängen, das dem Einsetzen der Leitfähigkeit entspricht, und das Verschwinden der dielektrischen Anomalie [103] ("Resonanzüberhöhung") in der Kurve von n . Diese dielektrische Anomalie bei λ_R läßt sich so deuten, daß sich das Kolloid für $\lambda < \lambda_R$ ähnlich wie ein Metall und für $\lambda > \lambda_R$ wie ein Isolator benimmt. Bei λ_R tritt eine Resonanzüberhöhung auf, weil das elektromagnetische Feld tiefer in die Metallteilchen eindringt [103]. Die MG-Theorie liefert allerdings gegenüber dem Experiment eine zu geringe Linienbreite der dielektrischen Anomalie bei zu kleinen Wellenlängen [68]. Der Grund dafür ist, daß die Änderung des lokalen Feldes am Ort eines Teilchens durch die umgebenden Metallteilchen unterschätzt wird. Daher wurde der Beitrag E_i in (5.4) von MCKENZIE et al. [74] eingehender untersucht (s. 5.1.1.2.). S. NORRMAN et al. [81] haben versucht, die lokale Feldänderung E_i durch einen einfachen Korrekturfaktor zu verwirklichen. Sie ersetzen den Term

$$\sum_i \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{L_i \epsilon_1 + (1 - L_i) \epsilon_2}$$

in (5.25) durch den Ausdruck

Selbstkonsistente Maxwell-Garnett Theorie

Kugelform

- Füllfaktor = 10% - - - Füllfaktor = 40%
- · - Füllfaktor = 20% - · · - Füllfaktor = 50%
— Füllfaktor = 30%

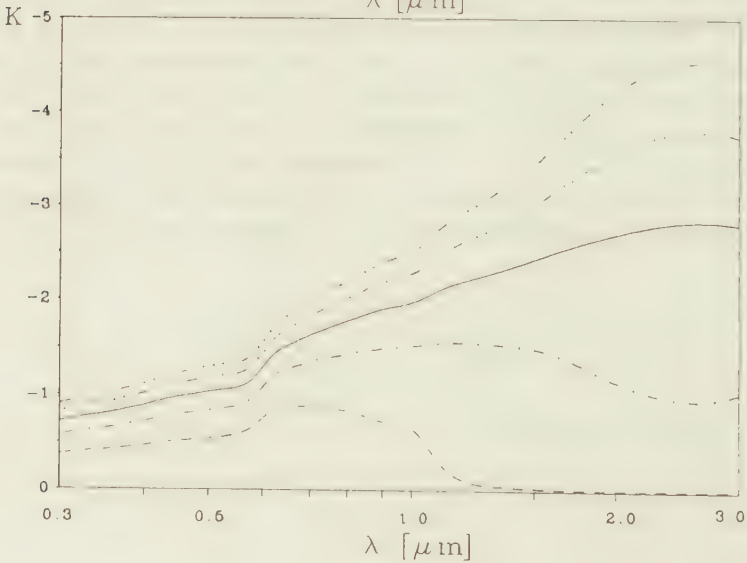
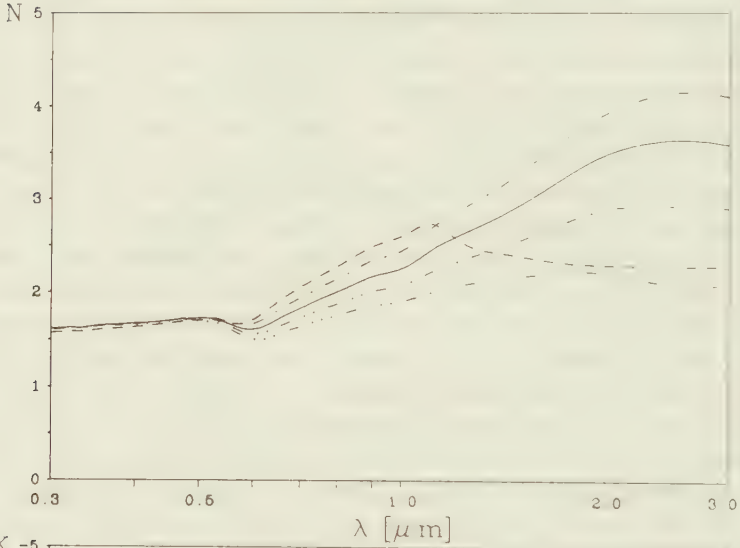


Abbildung 21 : Variation des Füllfaktors für ein
 $\text{Cu-SiO}_2\text{-Cermet}$ ($T = 300 \text{ K}$)

$$\left(\sum_i \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{L_i \epsilon_1 + (1-L_i) \epsilon_2} \right) \cdot \left(1 - \frac{d_S}{4a} \sum_j \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{L_j \epsilon_1 + (1-L_j) \epsilon_2} \right)^{-1} \quad (5.30)$$

$i, j = 1, 2, 3,$

d_S = Schichtdicke,

a = mittlerer Teilchenabstand.

Der Korrekturfaktor in (5.30) berücksichtigt den Einfluß der umgebenden Metallteilchen. Er wird 1, wenn der mittlere Teilchenabstand a sehr groß wird ($a \rightarrow \infty$). Je größer die Schichtdicke d_S ist, desto stärker wird das ursprüngliche Feld E der eindringenden Welle verändert und desto größer ist die Korrektur.

Eine weitere Möglichkeit ist es, für die MG-Theorie einen selbstkonsistenten Ansatz zu wählen, indem im Ausdruck (5.3) für die Polarisierbarkeit der Rotationsellipsoide die DK ϵ_2 der SiO_2 -Matrix durch die effektive DK ersetzt wird :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} + q \cdot f \cdot \sum_i \frac{\epsilon - \epsilon_1}{L_i \epsilon_1 + (1-L_i) \epsilon} = 0; \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.31)$$

In der Abbildung 21 sind der Verlauf von n und k für diesen Ansatz dargestellt. Erkennbar ist eine starke Verbreiterung der Resonanzstruktur und eine Erhöhung der Absorption mit zunehmendem Füllfaktor. Die Kurven für n_{Ce} und k_{Ce} werden im Abschnitt 6.4. mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

5.1.1.2. Die Theorie von McKenzie und McPhedran

Nicht nur das optische Verhalten von Cermets und Legierungen sondern auch die elektrische Leitfähigkeit dieser Aggregate ist für physikalische Untersuchungen bedeutend. MCKENZIE et al. [74] berechnen die Leitfähigkeit, wobei sie den Beitrag E_i in

(5.4) genauer untersuchen. Die Ergebnisse lassen sich leicht auf die DK ϵ übertragen. Im betrachteten idealisierten Modell sind die kugelförmigen Metallteilchen im Isolator einfach kubisch (sc), kubisch raumzentriert (bcc) und kubisch flächenzentriert (fcc) angeordnet. Die Gitterkonstante g bestimmt den Abstand der Teilchen. Die folgende Abbildung soll die Verhältnisse für ein einfaches kubisches Gitter erläutern.

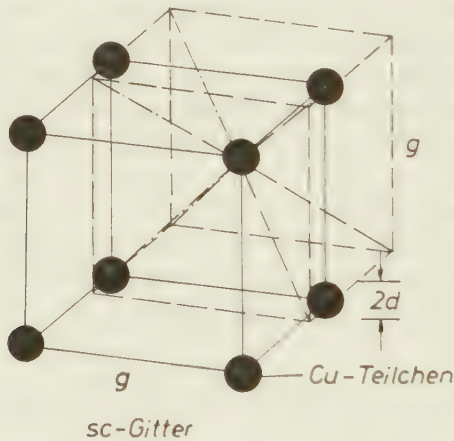


Abbildung 22 : Anordnung der Kugeln im Gittermodell

Beim bcc- und fcc-Gitter verläuft die Berechnung den geometrischen Verhältnissen angepaßt analog. In der Theorie tritt nur das Verhältnis von Kugelradius d zum Teilchenabstand g auf. Der Wert von (d/g) für das sc-Gitter wird berechnet mit :

$$f = [(4\pi/3)d^3]/g^3 \Leftrightarrow (d/g) = [3f/(4\pi)]^{1/3} \quad (5.32)$$

Für diese Anordnungen werden die Maxwell-Gleichungen gelöst und Multipolmomente bis zur 8. Ordnung untersucht. Dabei finden die Autoren, daß nur Multipole bis zur 4. Ordnung nennenswerte Beiträge liefern. Die DK ϵ des Cermets ist :

McKenzie-McPhedran-Theorie

Füllfaktor = 35%

- einfache kubische Anordnung
- · - raumzentrierte kubische Anordnung
- flächenzentrierte kubische Anordnung

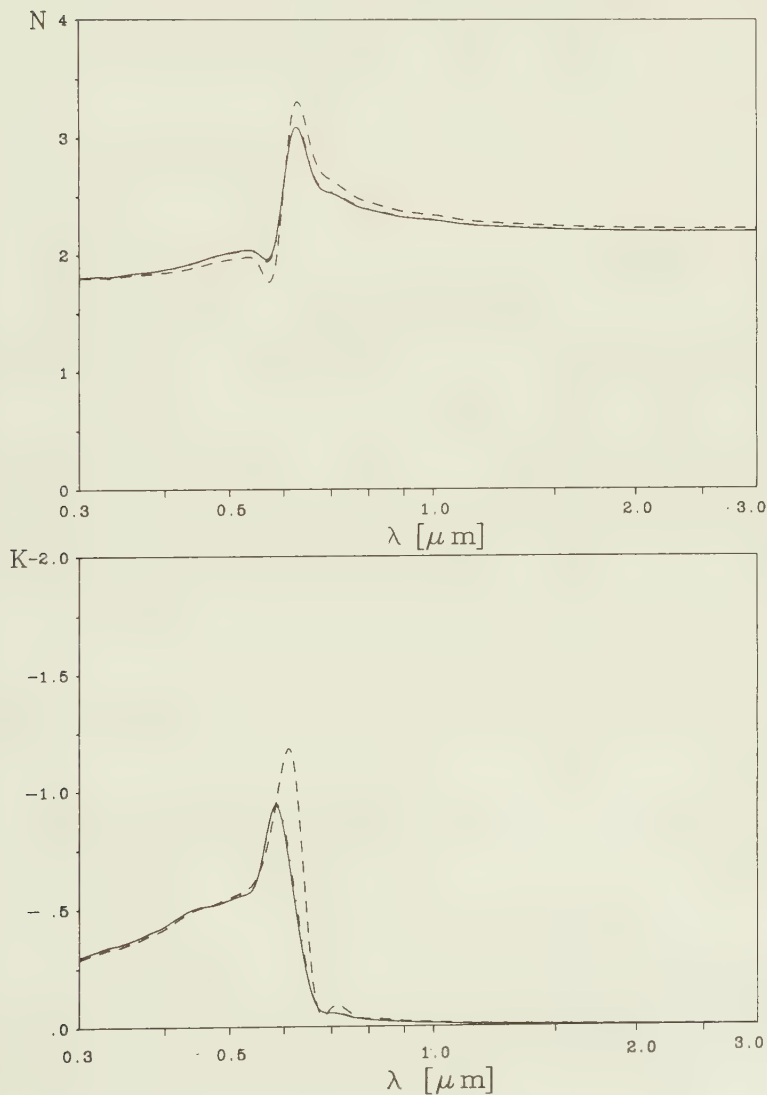


Abbildung 23 : Variation der Anordnung bei einem
Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300$ K)

McKenzie-McPhedran-Theorie

einfache kubische Anordnung

- Füllfaktor = 10% - - - Füllfaktor = 40%
- . - Füllfaktor = 20% - . . Füllfaktor = 50%
— Füllfaktor = 30%

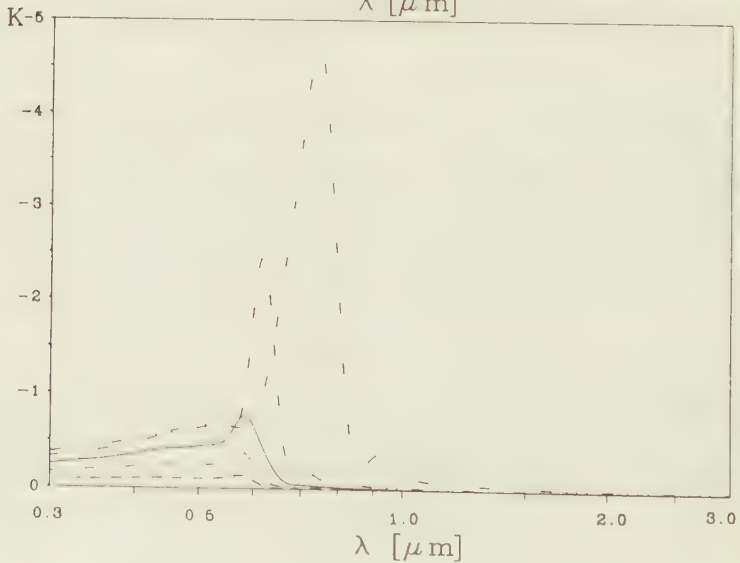
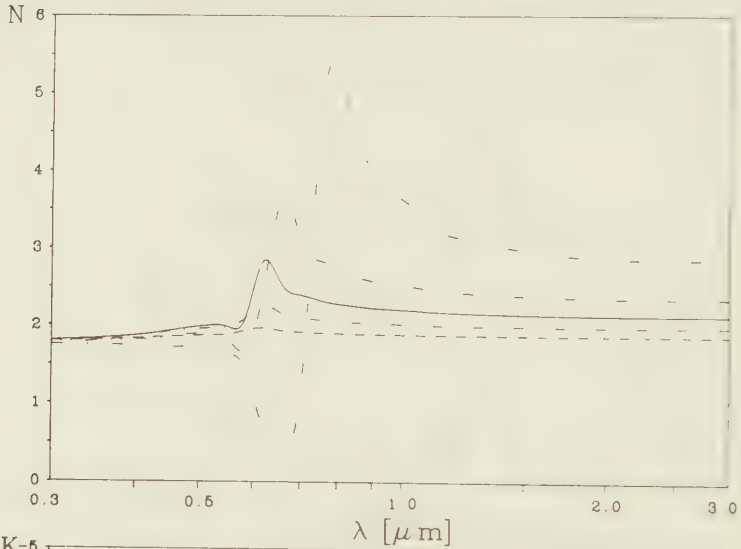


Abbildung 24 : Variation des Füllfaktors bei einem
Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

$$\varepsilon = 1 - 3f/C \quad (5.33)$$

$$C = (T_1)^{-1} + f - b_1 T_5 f^{14/5} - c_1 T_7 f^6 - \\ - a_1 f^{10/3} \cdot \frac{1 - c_2 (T_5)^{11/3} + c_3 (T_5)^2 f^{22/3}}{(T_3)^{-1} + b_2 f^{7/3} - c_4 T_5 f^6} ,$$

$$T_1 = \frac{1 - \varepsilon_1/\varepsilon_2}{(1+1)/1 + \varepsilon_1/\varepsilon_2} .$$

Die Werte für a_1 , b_1 , b_2 , c_1 , c_2 , c_3 , c_4 hängen von der Anordnung ab. Sie sind in der Referenz [74] angegeben (S.55 für sc-, S.220 für bcc- und S.225 für fcc-Anordnung). In der Abbildung 23 ist gegenübergestellt, wie sich der Real- und Imaginärteil von $\tilde{n}_{Ce}$ für die einzelnen Anordnungen unterscheiden. Die Kurven der bcc- und fcc-Anordnung liegen sehr eng beieinander, wogegen sich die Kurve der sc-Anordnung in der Höhe der dielektrischen Anomalie etwas von den beiden anderen Kurven unterscheidet. Dieser Unterschied wird mit zunehmendem Füllfaktor größer. Die Konvergenz der Lösungen für $f \leq 0,4$ ergibt nach den Autoren die Berechtigung, die Berechnungsformel auf den allgemeinen Fall ohne kubische Symmetrie zu übertragen. Bei zunehmendem Füllfaktor (s. Abb. 24) wird die Resonanzüberhöhung wie in der einfachen MG-Theorie ausgeprägter, verschiebt sich aber bedeutend weiter als bei jener zu größeren Wellenlängen.

5.1.2. Theorien des effektiven Mediums

5.1.2.1. Die Bruggeman – Theorie

Die Schwierigkeiten in der Behandlung der Nahfeldkorrekturen bei größer werdendem Füllfaktor legen es nahe, von vorneherein einen selbstkonsistenten Ansatz für die Berechnung der effektiven DK des Cermets zu wählen. Die ersten Bestrebungen dazu stammen aus dem Jahre 1935 von BRUGGEMAN [22]. Seine Annahmen

für den Aufbau des Cermets sind :

- Das Cermet besteht aus homogenen isotropen Elementarbausteinen zweier Komponenten.
- Die Elementarbausteine sind klein gegen die Abmessungen der Schicht.
- Die Elementarbausteine sind regellos verteilt.
- Die Komponenten sind gleichwertig, d. h. es wird nicht zwischen Matrix und eingelagerten Teilchen unterschieden.

Da das Cermet für die ankommende Welle homogen erscheint, muß die Polarisation im Cermet verschwinden. Es wird jeweils ein Teilchen aus einem der beiden Materialbestandteile des Cermets betrachtet, das sich im "effektiven Medium" mit der DK ϵ befindet. Die Polarisierbarkeit $\alpha_{p,1}$ bzw. $\alpha_{p,2}$ eines Teilchens ist nach (5.3) :

$$\alpha_{p,1} = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + 2\epsilon_1} \cdot d^3 \quad (5.34a)$$

bzw.

$$\alpha_{p,2} = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} \cdot d^3 \quad (5.34b)$$

Die Formeln (5.34) gelten für Kugeln. Sie werden für Rotationsellipsoide verallgemeinert, indem die Depolarisationsfaktoren L_i eingesetzt werden (vgl. (5.25)). Wenn die Polarisation P gleich 0 sein soll, dann muß gelten :

$$(1-f) \sum_i \frac{\epsilon - \epsilon_2}{L_i \epsilon + (1-L_i) \epsilon_2} + f \sum_j \frac{\epsilon - \epsilon_1}{L_j \epsilon + (1-L_j) \epsilon_1} = 0 \quad (5.35)$$

$i, j = 1, 2, 3.$

Das ist die Fundamentalgleichung der BRUGGEMAN-Theorie (BR-Theorie) ([5], [25], [52], [103], [107]). Die Gleichung (5.35) ähnelt jener von (5.31), doch erscheinen bei (5.35) **beide** Teilchensorten in einem effektiven Medium, während bei (5.31) nur für die Metallteilchen ein effektives elektrisches Feld betrachtet wird. Der Grundsatz der verschwindenden Gesamtpolarisation wird auch in den Effektiv-Medium-Theorien zur Leitfähigkeit in Legierungen verwendet ([14], [63], [78]).

Die BR-Theorie liefert abhängig vom Wert des Depolarisationsfaktors eine Perkolationsschwelle ([5], [103]). Die Depolarisationsfaktoren für die beiden Komponenten müssen nicht notwendigerweise gleich sein. In der Abbildung 25 ist der Verlauf von $n_{\text{Ce}}(\lambda)$ und $k_{\text{Ce}}(\lambda)$ für verschiedene Füllfaktoren aufgezeichnet. Mit zunehmendem Füllfaktor tritt deutlich eine Resonanzüberhöhung hervor, die zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Dies zeigt sich sowohl im Real- als auch im Imaginärteil von $\tilde{n}_{\text{Ce}}$. Vergleicht man das Verhalten der BR-Theorie mit der einfachen MG-Theorie, so fällt auf, daß keine ausgeprägte dielektrische Anomalie besteht, und die Lage der Resonanzüberhöhung stärker vom Füllfaktor abhängt.

Die Depolarisationsfaktoren können für beide Komponenten unabhängig voneinander variiert werden. Bei den Berechnungen wurde festgestellt, daß eine Variation des Depolarisationsfaktors, der zum Isolator gehört, die Kurve von $n_{\text{Ce}}(\lambda)$ und $k_{\text{Ce}}(\lambda)$ nur wenig änderte. Deswegen wurde die Isolatorteilchenform ständig kugelförmig belassen.

Der Füllfaktor f ist durch das Experiment fest vorgegeben. Als freie Parameter blieben die Form der Metallteilchen (Kugel, verlängerter oder abgeplatteter Ellipsoid) und das Verhältnis der Hauptachse zur Nebenachse beim Ellipsoid übrig (s. 6.4.).

Bruggeman-Theorie

Kugelform

- Füllfaktor = 10% - · - Füllfaktor = 40%
- · - Füllfaktor = 20% - · · - Füllfaktor = 50%
— Füllfaktor = 30%

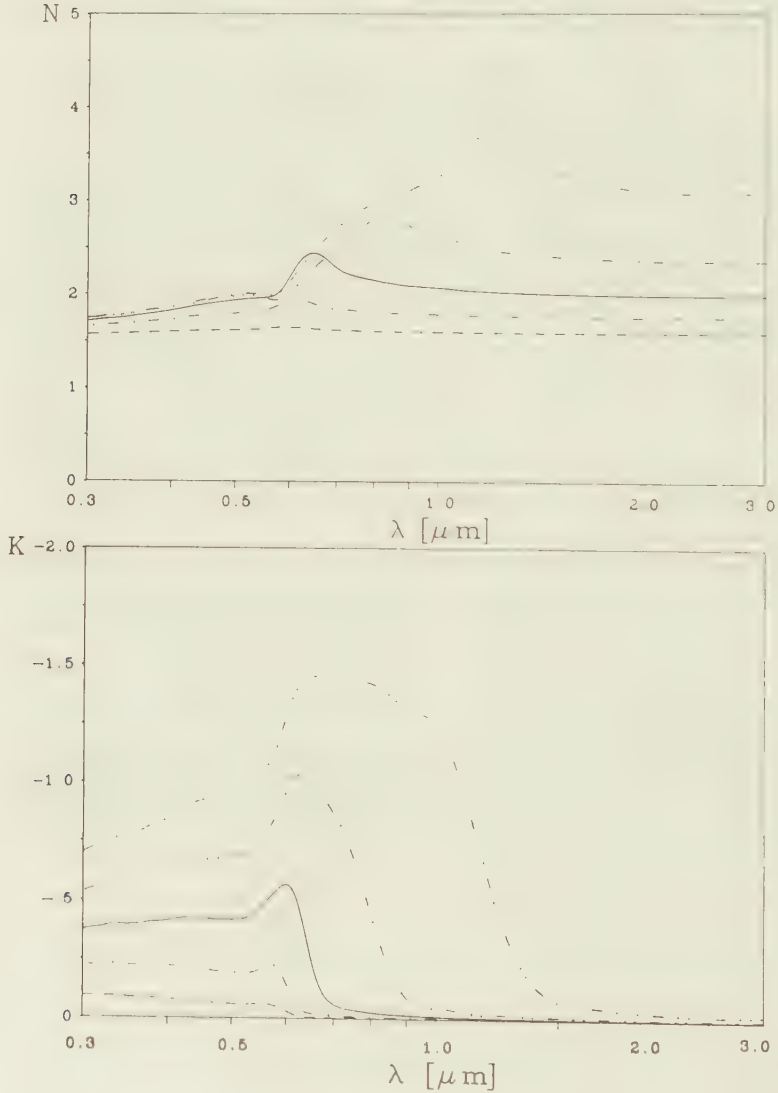


Abbildung 25 : Variation des Füllfaktors bei einem
Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

5.1.2.2. Die Sheng – Theorie

Im Bestreben, die charakteristischen Eigenschaften der MG-Theorie (Auftreten der dielektrischen Anomalie) und der BR-Theorie (Auftreten einer Perkolationsschwelle) miteinander zu verbinden, entwickelte P. SHENG [103] eine Theorie, welche von den Ansätzen der BR-Theorie (effektives Feld, verschwindende Polarisation) ausgeht und gleichzeitig die Mikrostruktur der Teilchen und ihrer Umgebung einbezieht.

Es wird angenommen, daß jedes Metallteilchen von einer Isolatorhaut und jedes Isolatorteilchen von einer Metallhaut umgeben ist. Dies spiegelt den Zustand nach dem Auftreffen von Cu-Atomen und SiO_2 -Molekülen auf das geheizte Substrat wider. Cu-Atome und SiO_2 -Moleküle koagulieren mit anderen Atomen bzw. Molekülen der gleichen Sorte und bilden größere Einheiten von einigen zehn nm Durchmesser. Diese Einheiten werden von Teilchen der anderen Cermet-Komponente eingeschlossen. Die Zeichnung 26 soll dies erläutern.

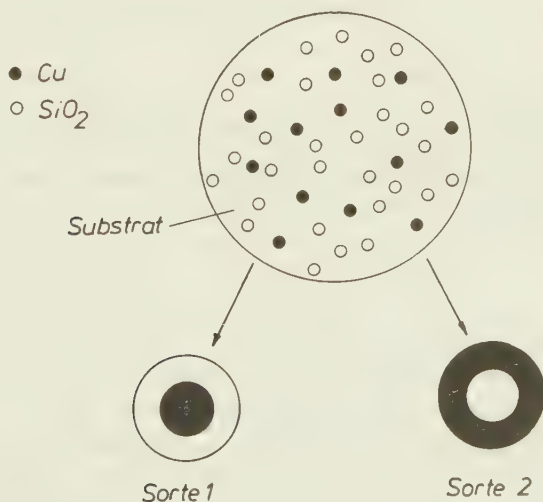


Abbildung 26 : Teilchensorten der Sheng-Theorie

Im allgemeinen Fall der Theorie sind die Teilchen Rotationsellipsoide. Die Dipolmomente der von einer Schale umgebenen Teilchen sind :

$$D_1 = 2/3 \cdot D(\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2, f, A(a_1, u), B(a_1)) + 1/3 \cdot D(\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2, f, 3-2A(a_1, u), 3-2B(a_1)) \quad (5.36a)$$

$$D_1 = 2/3 \cdot D(\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2, 1-f, A(a_2, v), B(a_2)) + 1/3 \cdot D(\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2, 1-f, 3-2A(a_2, v), 3-2B(a_2)) \quad (5.36b)$$

f = Füllfaktor,

ϵ = DK des Cermets,

ϵ_1 = DK des Metalls,

ϵ_2 = DK des Isolators,

a_i = Achsenverhältnis der Teilchen von der Sorte 1 bzw. 2,

$u = (f/a_1)^{1/3}$,

$v = ((1-f)a_2)^{1/3}$.

Die Funktion $D(\epsilon, x, y, \mu, A, B)$ ist definiert als :

$$D(\epsilon, x, y, \mu, A(y, w), B(y, w)) = \frac{(A\epsilon + (3-A)y) \cdot (y-x) \cdot \mu + (Bx + (3-B)y) \cdot (\epsilon - y)}{A(3-A) \cdot (\epsilon - y) \cdot (y-x) \cdot \mu + (Bx + (3-B)y) \cdot (Ay + (3-A)\epsilon)} \quad (5.37)$$

und die Funktion $A(y, w)$ als :

$$A(y, w) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{(1-y^2)w^3} \cdot \left(\frac{1}{(1-y^2)^{1/2}} \cdot \tan^{-1} \left(\frac{w(1-y)^{1/2}}{(s^2 + y^2 w^2)^{1/2}} \right) - w \cdot w(s^2 + y^2 w^2) \right) \quad (5.38)$$

Die Variable s wird bestimmt aus der Gleichung :

$$(s^2 + w^2)^2 \cdot (s^2 + \gamma^2 w^2) = 1 \quad (5.39)$$

Die Funktion $B(\gamma)$ ist ein Sonderfall von $A(\gamma, w)$:

$$B(\gamma) = A(\gamma, (1/\gamma^{1/3})) \text{ für } s = 0 \quad (5.40)$$

Nach den BRUGGEMAN'schen Bedingungen muß die Polarisierung des Cermets verschwinden :

$$p \cdot D_1 + (1-p) \cdot D_2 = 0 \quad (5.41)$$

Die Größe p bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Sorte 1 auftritt :

$$p = \frac{(1-f^{1/3})}{(1-f^{1/3})^3 + (1-(1-f^{1/3}))^3} \quad (5.42)$$

f = Füllfaktor.

Bei einer Variante dieser Theorie wird statt der Summe der Dipolmomente diejenige der Vorwärtsstreuamplituden gleich 0 gesetzt [3]. Dieser Ansatz verschiebt allerdings entgegen unseren experimentellen Ergebnissen die Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen.

Für Kugeln ist $A = B = 1$. Wenn in der Gleichung (5.41) $p = 1$ und $A = B = 1$ gesetzt wird, dann erhält man die Formel (5.11) für die einfache MG-Theorie. Die Achsenverhältnisse können ähnlich wie in der BR-Theorie unabhängig voneinander für die beiden Teilchensorten variiert werden, doch wirkt sich auch hier die Variation bei den Isolatorteilchen nur wenig auf die Kurven $n_{Ce}(\lambda)$ und $k_{Ce}(\lambda)$ aus. Die Formeln (5.36) bis (5.42) führen zu einer Bestimmungsgleichung 4. Grades für ϵ mit komplexen Koeffizienten. Aus den Lösungen wird die physikalisch sinnvolle

Sheng-Theorie

Kugelform

--- Füllfaktor = 10% - · - Füllfaktor = 40%
- · - Füllfaktor = 20% - · · - Füllfaktor = 50%
— Füllfaktor = 30%

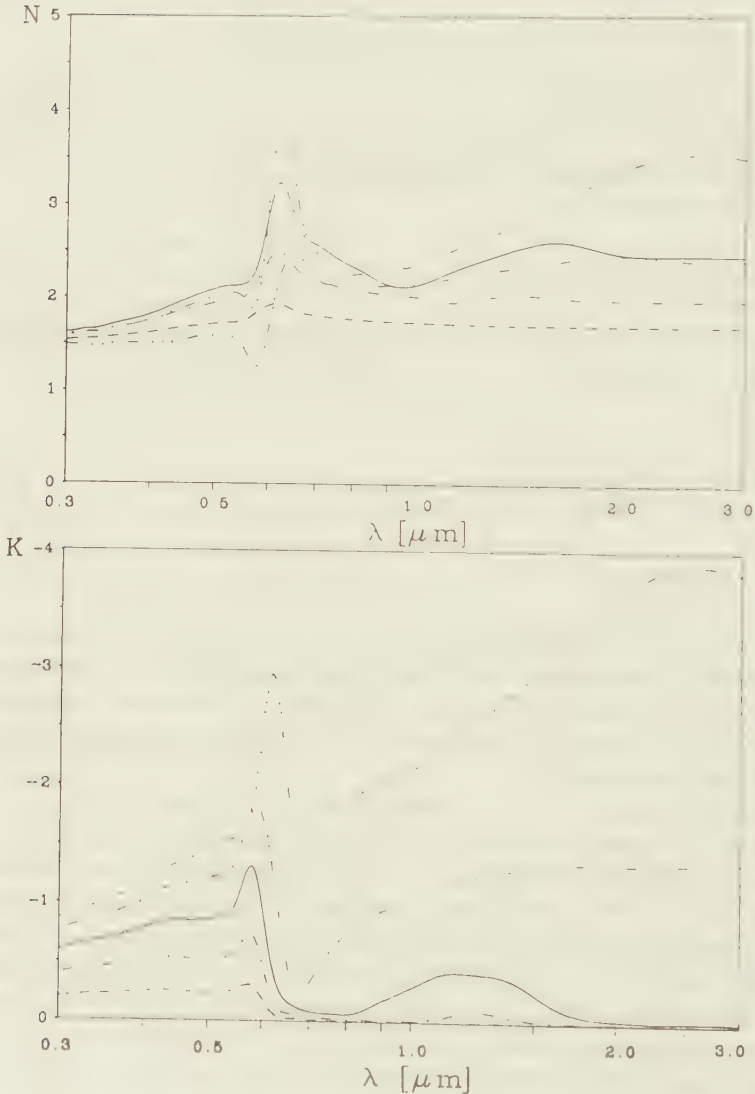


Abbildung 27 : Variation des Füllfaktors bei einem
Cu-SiO₂-Cermet ($T = 300 \text{ K}$)

Wurzel ausgewählt. Die Abbildung 27 zeigt das Verhalten der SHENG-Theorie für verschiedene Füllfaktoren. Bei $\lambda \cong 0,6 \mu\text{m}$ tritt hier die dielektrische Anomalie auf. Ihre Lage ändert sich mit zunehmendem Füllfaktor nur wenig, doch wird ihre Form ausgeprägter. Anders als bei der MG-Theorie wächst bei größeren Füllfaktoren der Imaginärteil von $\tilde{n}_{\text{Ce}}$ für $\lambda > 1,0 \mu\text{m}$ stark an.

5.2. Streutheorien nach Mie

5.2.1. Die Mie – Theorie für die Streuung an Kugeln

G. MIE beschäftigte sich wie J. C. MAXWELL-GARNETT mit der Farbe kolloidaler Lösungen. Dabei fielen ihm die Abweichungen zwischen den Vorhersagen der MG-Theorie und den experimentell beobachteten Farben auf. Dies veranlaßte ihn, die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einer leitenden Kugel, deren Durchmesser nicht mehr klein gegen die Wellenlänge ist, zu untersuchen. Seine theoretische Arbeit wurde 1908 veröffentlicht [76].

Eine Kugel hat die DK ϵ_1 und befindet sich in einem Medium der DK ϵ_2 . Auf dieses Problem werden die Maxwell-Gleichungen angewendet. Aus der Lösung der Maxwell-Gleichungen werden die Wirkungsfaktoren Q_E , Q_S , Q_A für Extinktion, Streuung und Absorption berechnet. Diese Wirkungsfaktoren sind dimensionslos und entstehen aus Wirkungsquerschnitten σ_E , σ_S und σ_A mittels Division durch den geometrischen Teilchenquerschnitt ([76], [95]) :

$$Q_S = \frac{\sigma_S}{\pi d^2} = \frac{2}{X^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (5.43a)$$

$$Q_E = \frac{\sigma_E}{\pi d^2} = \frac{2}{X^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (5.43b)$$

$$Q_A = Q_E - Q_S \quad (5.43c)$$

d = Kugelradius,

$X = 2\pi d/\lambda = d \cdot k$,

$Y = (\epsilon_1/\epsilon_2) \cdot X$,

k = Betrag des Wellenvektors,

$$a_n = \frac{\psi_n'(Y) \psi_n(X) - (\epsilon_1/\epsilon_2) \psi_n(Y) \psi_n'(X)}{\psi_n'(Y) \zeta_n(X) - (\epsilon_1/\epsilon_2) \psi_n(Y) \zeta_n'(X)} \in \mathbb{C} \quad (5.44a)$$

$$b_n = \frac{(\epsilon_1/\epsilon_2) \psi_n'(Y) \psi_n(X) - \psi_n(Y) \psi_n'(X)}{(\epsilon_1/\epsilon_2) \psi_n'(Y) \zeta_n(X) - \psi_n(Y) \zeta_n'(X)} \in \mathbb{C} \quad (5.44b)$$

$$\psi_n'(X) = \frac{d}{dX} \psi_n(X),$$

$$\zeta_n'(X) = \frac{d}{dX} \zeta_n(X),$$

$$\psi_n(X) = (\pi X/2)^{1/2} J_{n+1/2}(X),$$

$$\zeta_n(X) = (\pi X/2)^{1/2} H_{n+1/2}(X),$$

$$J_{n+1/2}(X) = \text{Bessel-Funktion},$$

$$H_{n+1/2}(X) = \text{Hankel-Funktion}.$$

Wenn $X \leq 1$ ist, genügt für eine Genauigkeit von ca. 1% bei Q_S , Q_E und Q_A die Berechnung bis $n = 3$ [95]. Für Cu-Kugeln von verschiedenem Durchmesser $d = 20$ nm bis 50 nm überwiegt der Wirkungsfaktor Q_A denjenigen der Streuung Q_S um ein bis zwei Größenordnungen (s. Abb. 28a). Wird λ größer, nehmen Q_A und Q_S ab. Also geht längerwellige Strahlung ungehinderter zum Cu-Reflektor durch. Mit zunehmendem Teilchendurchmesser steigt Q_S

Wirkungsfaktoren der Mie-Theorie

--- Teilchengröße = 20nm ——— Teilchengröße = 40nm
 - - - Teilchengröße = 30nm - · - · Teilchengröße = 50nm

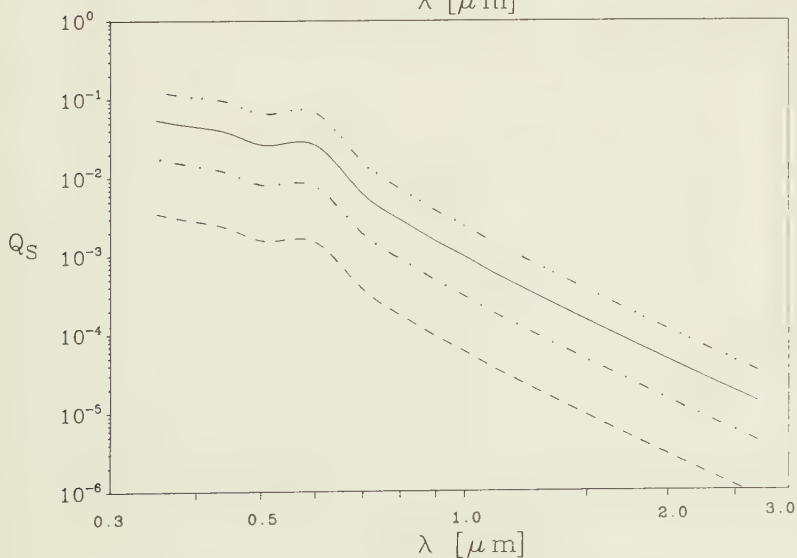
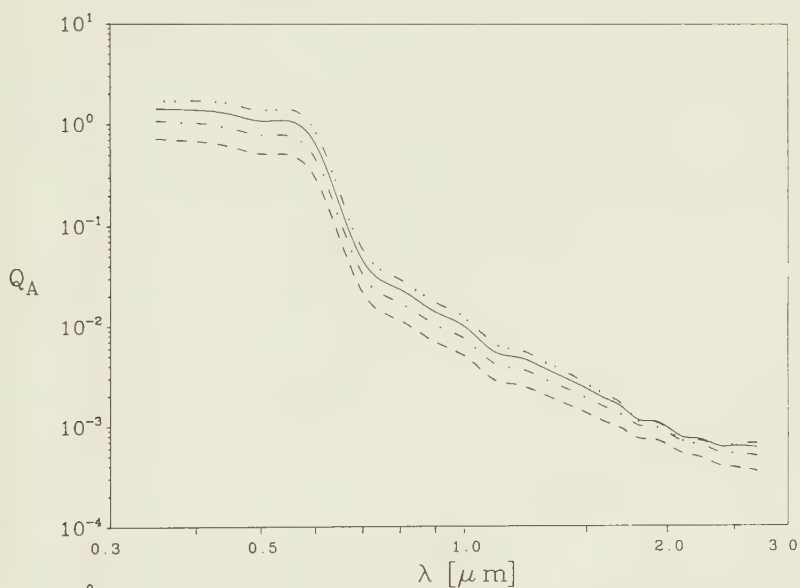


Abbildung 28a : Variation des Teilchendurchmessers
($T = 300 \text{ K}$)

Wirkungsfaktoren der Mie-Theorie

--- Teilchengröße = 20nm — Teilchengröße = 40nm
- · - Teilchengröße = 30nm - · - Teilchengröße = 50nm

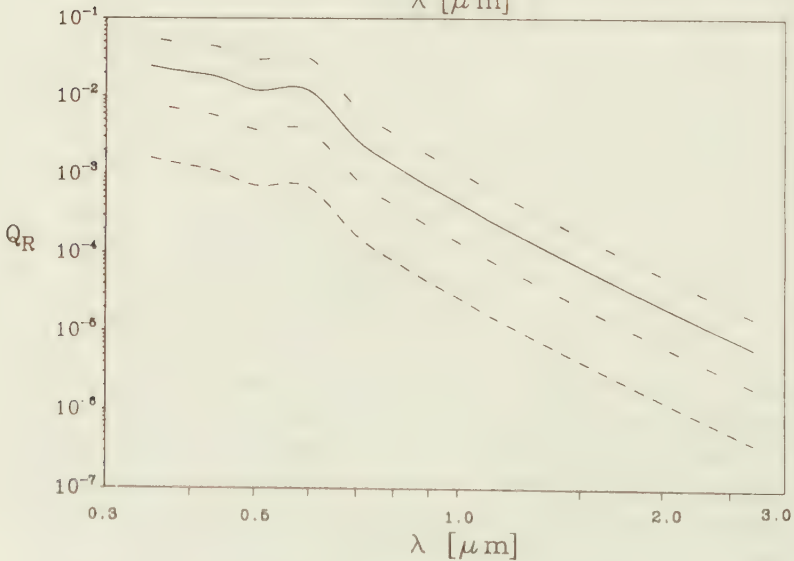
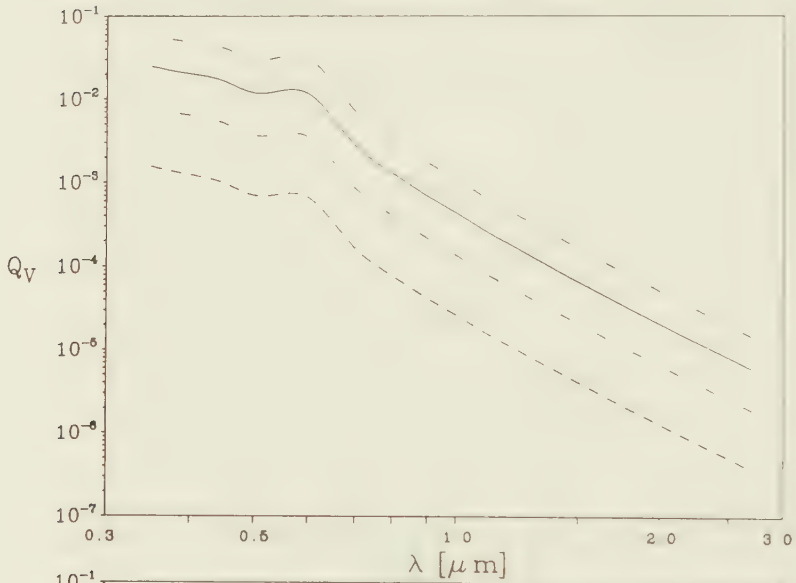


Abbildung 28b : Variation des Teilchendurchmessers
($T = 300 \text{ K}$)

Wirkungsfaktoren der Mie-Theorie

--- Teilchengröße = 20nm — Teilchengröße = 40nm
 - - - Teilchengröße = 30nm - · - · - Teilchengröße = 50nm

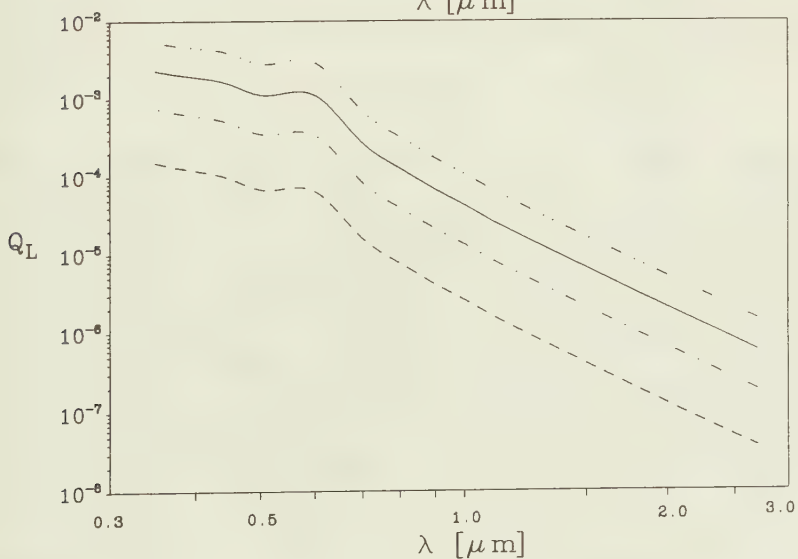
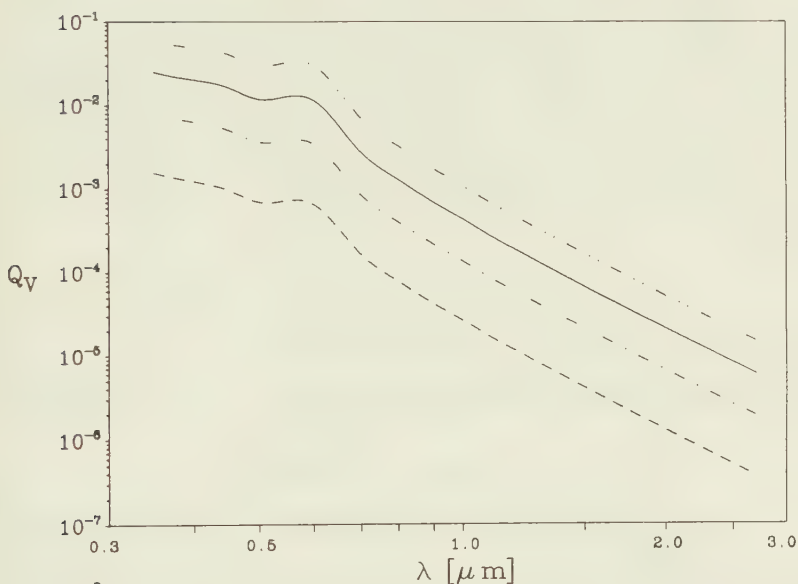


Abbildung 28c : Variation des Teilchendurchmessers
($T = 300 \text{ K}$)

wesentlich stärker an als Q_A . Ein zu großer Teilchendurchmesser ist also nicht günstig, weil dann mehr Teilchen im Cermet benötigt werden, um die Strahlungsenergie zu konvertieren, die Cermet-Schicht also dicker werden muß. Um die Strahlungsflußverteilung im Cermet besser zu erkennen, muß die Streuerverteilung genauer untersucht werden. Es ist vernünftig, zwischen Vorwärts-, Lateral- und Rückwärtsstreuung zu unterscheiden und entsprechende Raumwinkelbereiche zu definieren. Festgelegt werden [95] :

$$Q_V = 1/X^2 \cdot \int_0^{\delta_G} (|S_1(\delta)|^2 + |S_2(\delta)|^2) \sin\delta d\delta =$$

= Wirkungsfaktor der Vorwärtstreuung (5.45a)

$$Q_L = 1/4X^2 \cdot \int_{\delta_G}^{180^\circ} (|S_1(\delta)|^2 + |S_2(\delta)|^2) \sin\delta d\delta =$$

= Wirkungsfaktor der Lateralstreuung (5.45b)

$$Q_R = 1/X^2 \cdot \int_{180^\circ - \delta_G}^{180^\circ} (|S_1(\delta)|^2 + |S_2(\delta)|^2) \sin\delta d\delta =$$

= Wirkungsfaktor der Rückwärtsstreuung (5.45c)

Die Einheitskugel um das streuende Teilchen wird in zwei Polkappen und einen Äquatorialring zerlegt. Die eine Polkappe umfaßt die Richtungen der Vorwärtsstreuung, die andere jene der Rückwärtsstreuung. Für den Äquatorialring gibt es vier Hauptlateralachsen, so daß dieser in vier gleich große Stücke aufgeteilt wird. Der Wirkungsfaktor Q_L gehört zu einem Viertel des Äquatorialrings. Die ganze Einheitskugel besteht also aus sechs Teilen von gleicher Fläche. Eine Skizze (s. Abb. 29) soll das verdeutlichen. Eine Polkappe nimmt ein Sechstel der Fläche der Einheitskugel ein. Das ergibt die Bedingung :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\delta_G} \sin\delta d\delta d\phi = \frac{1}{6} \cdot 4\pi \Rightarrow \delta_G = 48,2^\circ \quad (5.46)$$

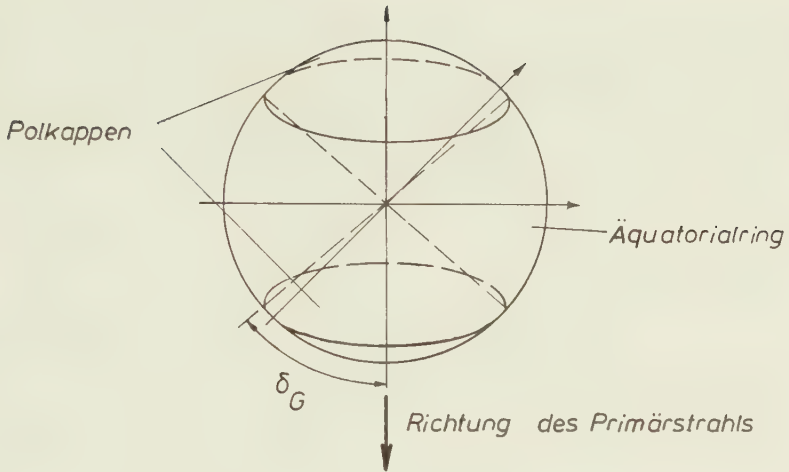


Abbildung 29 : Zerlegung der Einheitskugel

$S_1(\cos\delta)$ und $S_2(\cos\delta)$ sind Summen, die folgendermaßen definiert sind :

$$S_1(\cos\delta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\cos\delta) + b_n \tau_n(\cos\delta)) \quad (5.47a)$$

$$S_2(\cos\delta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (b_n \pi_n(\cos\delta) + a_n \tau_n(\cos\delta)) \quad (5.47b)$$

$$\pi_n(\cos\delta) = \frac{d}{d\cos\delta} P_n(\cos\delta),$$

$$\tau_n(\cos\delta) = \frac{d}{d\delta} P_n(\cos\delta),$$

$P_n(\cos\delta)$ = Legendre-Polynome.

Die Berechnung für Teilchendurchmesser bis 100 nm ergibt, daß $Q_V = Q_R$ ist (s. Abb. 28), also die Äquatorialebene Symmetrieebene der Streucharakteristik ist. Q_V ist größer als Q_L . Damit geht der größere Teil der Streuintensität in die Vorwärts- und Rückwärtsrichtung. Eine Skizze der Strahlverteilung in Abhängigkeit vom δ ist in der Abbildung 30 zu sehen.

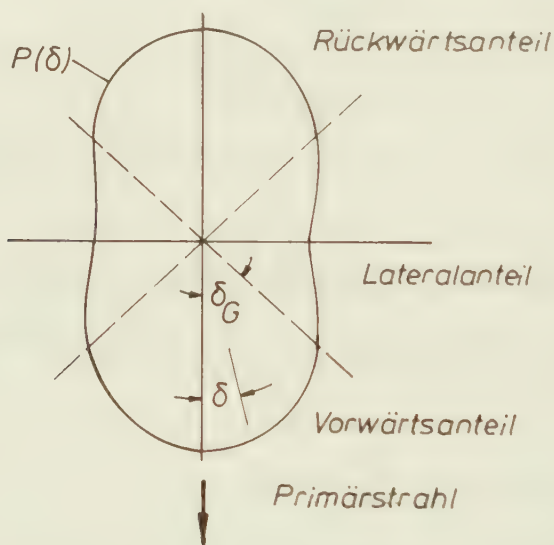


Abbildung 30 : Polardiagramm der Streuverteilung

$$P(\delta) = \text{Strahldichte}$$

5.2.2. Streutheorien für Cermets

G. MIE hat die Streuung und die Absorption für eine einzelne Kugel behandelt. Das Cermet enthält jedoch eine sehr große Anzahl an Teilchen. Bei der Anwendung auf das reale System ist deswegen zusätzlich zu berücksichtigen :

- Statt der Einzelstreuung tritt Vielfachstreuung auf.
- Mit abnehmenden Teilchenabstand wirkt sich aus, daß die angegebenen Lösungen in der Fernzone gelten (s. [19] S. 647), und Nahzoneneffekte nicht berücksichtigt werden.
- Es gibt eine Größenverteilung der Kugeln.

Die Anwendung der Streutheorie beschränkt sich nicht auf Kolloide sondern ist von allgemeinem Interesse. So wird eine Streutheorie auf die Durchdringung von Schneekristallschichten mit Radarwellen angewendet [104].

Dringt eine ebene Welle in das Cermet ein, so nimmt der ungestreute und der nicht absorbierte Anteil schnell ab. Für den Fall verdünnter Kolloide (z. B. Latexkugeln in Wasser) aus nicht absorbierenden Substanzen wurde das genauer untersucht ([61] S.94ff, [113]). Mit zunehmender Eindringtiefe nimmt der nicht gestreute Anteil der Strahlung exponentiell ab. Die Anteile, die einmal, zweimal usw. gestreut wurden, erreichen an jeweils verschiedenen Stellen der Tiefenskala nacheinander ein Maximum und fallen dann wieder ab. Für dicht gepackte Streuer, die einen Teil des Strahlungsflusses absorbieren, ist keine allgemeine analytische Lösung mehr möglich ([61] S.100ff, [18]). Daher muß auf phänomenologische Theorien zum Strahlungstransport, in welche die Wirkungsfaktoren der einzelnen Streuer eingehen, zurückgegriffen werden.

Den einfachsten Ansatz macht die Zweistrahle-Rechnung ([61] S.103ff und [95]). Sie hat ihren Namen daher, daß sie sich auf zwei Strahlungsflüsse im Cermet beschränkt. Der eine Fluß geht in die Richtung des Primärstrahls zum Cu-Reflektor, der andere zurück. Der lateral gestreute Anteil (Wirkungsfaktor Q_L , s. 5.2.1.) wird nicht berücksichtigt. Für beide Flüsse wird in einer infinitesimal dünnen Schicht des Cermets die Bilanz der

Energieströme aufgestellt, wobei Absorption und Streuung eingehen. Die Bilanz der Strahlungsflüsse sind :

$$dI_{\text{vor}} = -(K + S)I_{\text{vor}}dx + SI_{\text{rück}}dx \quad (5.48a)$$

$$dI_{\text{rück}} = +(K + S)I_{\text{rück}}dx - SI_{\text{vor}}dx \quad (5.48b)$$

I_{vor} = Strahlungsfluß in Vorwärtsrichtung,

$I_{\text{rück}}$ = Strahlungsfluß in Rückwärtsrichtung,

$K = 2\pi d^2/a^3 \cdot Q_A =$

= Konstante für die Absorption,

$S = (\pi d^2/(2a^3)) \cdot Q_S =$

= Konstante für die Rückwärtsstreuung,

dx = infinitesimale Dicke der Teilschicht,

d = Teilchenradius,

$a = 0,806 \cdot d/f^{1/3}$ = mittlerer Teilchenabstand,

f = Füllfaktor.

Der mittlere Teilchenabstand wurde bestimmt, indem die kugelförmigen Streuer auf den Plätzen eines einfach-kubischen Gitter angeordnet wurden (vgl. Vorgehen bei (5.32) und Abb. 22). Bei vorgegebenen Teilchenradius und Füllfaktor ergibt sich dann der Wert für a . Die Bilanzgleichungen (5.48) ergeben zwei Differentialgleichungen, deren Variable I_{vor} und $I_{\text{rück}}$ getrennt werden :

$$\frac{d^2}{dx^2} I_{\text{vor}} = K \cdot (K + 2S) \cdot I_{\text{vor}} \quad (5.49a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} I_{\text{rück}} = K \cdot (K + 2S) \cdot I_{\text{rück}} \quad (5.49b)$$

Die Differentialgleichungen werden integriert :

$$I_{\text{vor}} = A \cdot \exp[K(K+2S)x] + B \cdot \exp[-K(K+2S)x] \quad (5.50a)$$

$$I_{\text{rück}} = C \cdot \exp[K(K+2S)x] + D \cdot \exp[-K(K+2S)x] \quad (5.50b)$$

Die Konstanten A, B, C, D werden aus den Randbedingungen bestimmt. Die ausführliche Berechnung dazu findet man in [95] S.134 bis 136. Der Quotient aus dem eindringenden und zurückkehrenden Strahlungsfluß ergibt den Reflexionsgrad R des Absorber-Reflektor-Tandems :

$$R = \frac{S - R_{\text{Cu}} \cdot (K + S - K(K+2S) \coth(K(K+2S) \cdot d_S)}{K + S - S \cdot R_{\text{Cu}} + K(K+2S) \coth(K(K+2S) \cdot d_S)} \quad (5.51)$$

R_{Cu} = Reflexionsgrad des Cu-Reflektors,

d_S = Schichtdicke des Cermets,

Die Betrachtung infinitesimal dünner Schichten des Metallkolloids setzt voraus, daß der Teilchendurchmesser klein gegen die Gesamtschichtdicke d_S ist. Das beschränkt die Gleichung (5.51) auf Cermets mit kleinem Füllfaktor f. In der Abbildung 31 (unten) sind die theoretischen Ergebnisse den experimentellen gegenübergestellt. Der theoretische Reflexionsgrad erweist sich als unabhängig von der Teilchengröße und ist fast durchweg zu groß. Dies ist eine Folge davon, daß in der Berechnung von S der laterale Streuanteil in der Energiebilanz nicht aufgeführt wird. Durch laterale Streuung bleibt aber ein größerer Anteil der primären Strahlungsenergie in der infinitesimalen Teilschicht. Der rückgestreute Anteil wird dadurch zu hoch angesetzt, und der Reflexionsgrad wird zu groß.

Wenn die Lateralstreuung mit einbezogen wird, dann ist eine Sechsstahl-Rechnung notwendig. Die Äquatorialebene des Streuers wird in vier Quadranten unterteilt, denen jeweils ein lateraler Strahlungsfluß zugeteilt wird. Alle vier lateralen Strahlungsflüsse sind dem Betrag nach gleich. Zusammen mit den Flüssen für die Vor- und Rückwärtsstreuung ergeben sich sechs Strahlen [95]. Für die sechs Richtungen werden die Energieströ-

Zwei- und Sechsstahl-Rechnung

--- Teilchengröße = 10 nm — Teilchengröße = 60 nm
- - - Teilchengröße = 30 nm - - - Teilchengröße = 100 nm

Füllfaktor = 9%

Schichtdicke = 204 nm

□ Experimentelle Werte

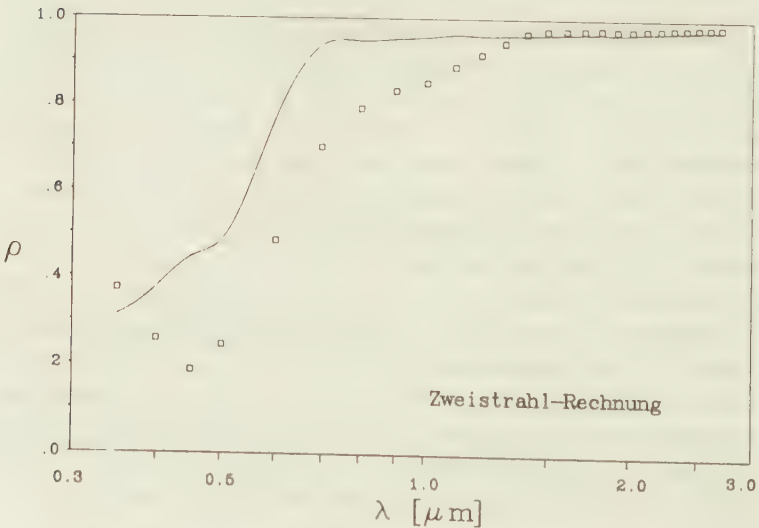
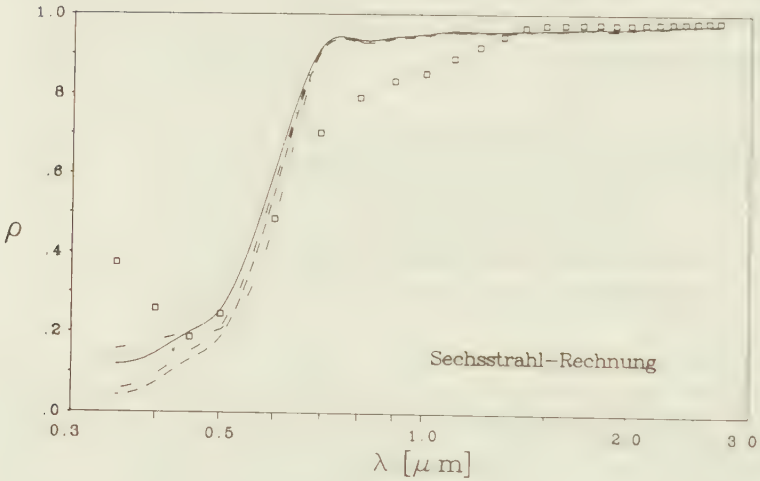


Abbildung 31 : Vergleich zwischen Experiment und Rechnung
Einfallswinkel der Strahlung $\theta_1 = 22^\circ$ ($T = 300 \text{ K}$)

me bilanziert. Das Cermet wird durch Schnittflächen, die parallel zum Substrat verlaufen, in n gleich dünne Monolagen unterteilt. Jede Monolage enthält eine einzige Streuerschicht. Der Abstand der Monolagen untereinander ist gleich dem mittleren Teilchenabstand a . Es ist :

$$d_S = n \cdot a \quad (5.52)$$

Für die untersuchten Schichtdicken von maximal 200 nm variiert n je nach angenommener Teilchengröße zwischen 3 und 15. Die Abbildung 32 zeigt schematisch, wie sechs Strahlen auf einen Streuer in der k -ten Monolage auftreffen und ebenfalls sechs Strahlen von ihm ausgehen.

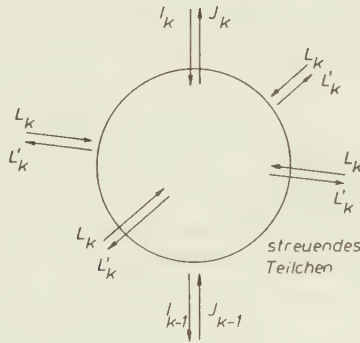


Abbildung 32 : Die Teilstrahlen in der Sechsstahl-Rechnung

k = Nummer der Schicht; L_k = lateraler Strahlungsfluß, der auf den Streuer zukommt; L'_k = lateraler Strahlungsfluß, der vom Streuer ausgeht; I_k, I_{k-1} = Fluß in Richtung des Primärstrahls; J_k, J_{k-1} = Fluß entgegengesetzt zum Primärstrahl.

Da für große Packungsdichten die Wirkung des einzelnen Streuers überbewertet wird, wird eine Gewichtsfunktion eingeführt, die vom Teilchenabstand und dem Kugelradius abhängig ist. W. SCHERBER [95] setzt für den Gewichtungsfaktor γ_E an :

$$\gamma_E = (1 - \exp(-[\pi d^2/a^2]Q_E)) \quad (5.53)$$

Q_E = Wirkungsfaktor der Extinktion (s.5.37b)).

Um das Verhältnis der einzelnen Streurichtungen angeben zu können, werden Anisotropiefaktoren γ_i definiert :

$$\gamma_i = \gamma_E \cdot Q_i / Q_E \quad (5.54a)$$

i = A (Absorption), V (Vorwärtsrichtung),
R (Rückwärtsrichtung), L (Lateralrichtungen);

$$\gamma_O = 1 - \gamma_E \quad (5.54b)$$

Für die Strahlungsleistungen I_{n-1} , J_n und L'_n werden die Bilanzgleichungen aufgestellt (vgl. Abb. 32). Die Monolage $k = 1$ befindet sich unmittelbar auf dem Cu-Reflektor, und die Schicht $k = n$ bildet den Abschluß des Cermets zum Vakuum. I_{k-1} erhält Beiträge von I_k , J_k und durch die Lateralstreuung von den vier Lateralrichtungen L_k :

$$I_{k-1} = (\gamma_O + \gamma_V)I_k + \gamma_R J_{k-1} + 4\gamma L_k \quad (5.55a)$$

Für J_{k-1} gilt die gleiche Überlegung :

$$J_{k-1} = (\gamma_O + \gamma_V)J_k + \gamma_R I_{k-1} + 4\gamma L_k \quad (5.55b)$$

Der Fluß in eine Lateralrichtung erhält Leistung von I_k , J_{k-1} , der eigenen Lateralrichtung und zwei Lateralrichtungen senkrecht dazu :

$$L'_k = (\gamma_O + \gamma_V)L_k + \gamma_R L_k + 2\gamma_L L_k + \gamma_L I_k + \gamma_L J_{k-1} \quad (5.55c)$$

Um (5.55c) nach L_k auflösen zu können, wird angenommen, daß $L'_k \approx L_k$:

$$L_k = \gamma_L / (\gamma_A + 2\gamma_L) \cdot (I_k + J_{k-1}) \quad (5.56)$$

Wenn man (5.56) in (5.55a) und (5.55b) einsetzt, ergibt sich :

$$I_{k-1} = \tau I_k + \rho J_{n-1} \quad (5.57a)$$

$$J_k = \tau J_{k-1} + \rho I_k \quad (5.57b)$$

Die Größen τ und ρ sind dann :

$$\begin{aligned} \tau &= \gamma_O + \gamma_V + 4(\gamma_L^2 / (\gamma_A + 2\gamma_L)) = \\ &= \text{Transmissionsgrad einer Monolage} \end{aligned} \quad (5.58a)$$

$$\begin{aligned} \rho &= \gamma_R + 4\gamma_L^2 / (\gamma_A + 2\gamma_L) = \\ &= \text{Reflexionsgrad einer Monolage} \end{aligned} \quad (5.58b)$$

Der Reflexionsgrad eines Absorber-Reflektor-Tandems wird sukzessive, beginnend mit $R_O = R_{Cu}$, errechnet :

$$R_k = \rho + \tau^2 R_{k-1} / (1 - \rho R_{k-1}) \quad (5.59)$$

bis $k = n$ erreicht ist.

Die Ergebnisse werden in Abbildung 31 (oben) mit den experimentellen Werten verglichen. Die theoretischen Werte variieren im Bereich des sichtbaren Lichts mit der Teilchengröße. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt sich für einen Durchmesser $2d$ von 50 bis 60 nm, doch treten dann noch Abweichungen im UV und nahen IR auf. Die Lage der Kante wird gut wiedergegeben. Die Kantenlage ändert sich in der Theorie für größere Füllfaktoren nur wenig, und daher wird die Übereinstimmung schlechter. Diese geringe Kantenverschiebung gleicht dem Verhalten der MG-Theorie (s. 5.1.1.1.). Die Unab-

hängigkeit der Kantenlage läßt sich auf der Grundlage der MIE-Theorie für Teilchen, die viel kleiner als die Wellenlänge sind, zeigen. Bei solchen Teilchen überwiegt die Absorption gegen die Streuung (vgl. Abb. 28), und man kann nach MIE (s. [76] S. 437 und [28] S. 1069) für den Absorptionskoeffizienten schreiben :

$$k = 6\pi f(\epsilon_2)^{-1/2} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \text{Im}\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) \quad (5.60)$$

Überträgt man die Bedingung für die Lage der dielektrischen Anomalie (5.13) auf (5.60), dann ergibt die Differentiation :

$$\frac{dk}{d\lambda} = A \cdot \left(-\frac{1}{\lambda^2}\right) \cdot \text{Im}(F) + A \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d}{d\lambda} \text{Im}(F) = 0 \quad (5.61)$$

$$A = 6\pi f(\epsilon_2)^{-1/2},$$

$$F = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2\epsilon_2).$$

Der Ausdruck (5.61) läßt sich durch A dividieren und enthält den Füllfaktor f nicht mehr. Damit ist die Kantenlage unabhängig von f. Wenn (5.61) weiter ausgerechnet wird, so erhält man :

$$(\epsilon_1' + 2\epsilon_2')^2 - 2\epsilon_1'' \cdot (\epsilon_1' + 2\epsilon_2') \cdot Q - (\epsilon_1'')^2 = 0 \quad (5.62)$$

$$Q = (d\epsilon_1'/d\lambda)/(d\epsilon_1''/d\lambda).$$

Die Gleichung (5.62) ist identisch mit (5.17) aus der MG-Theorie, wenn in (5.17) der Term $(2+f)/(1-f)$ durch 2 ersetzt wird. Die Streutheorien nach MIE und die MG-Theorie liefern also ähnliche Voraussagen für die optischen Eigenschaften der Cermetts.

6. Optische Eigenschaften der Cu - SiO₂ - Cermets

6.1. Physikalische Grundlagen der optischen Eigenschaften der Absorber – Reflektor – Tandems

Der Aufbau des Absorber-Reflektor-Tandems wurde bereits im Kapitel 2.2. beschrieben. Vom Standpunkt der Optik handelt es sich dabei um ein System dünner Schichten. Einzelne oder mehrere dünne Schichten werden in der Optik u. a. für die Vergütung von Linsen, die Herstellung von Laser-Spiegeln oder die Verwirklichung von Interferenzfiltern eingesetzt [97]. Wegen der großen Bedeutung dünner Schichten für die Optik sind die Rechenmethoden zur Bestimmung ihrer optischen Eigenschaften gut entwickelt.

Das Verhalten der elektromagnetischen Wellen wird durch die Maxwell-Gleichungen in Verbindung mit den Materialgleichungen vollständig beschrieben. Die Abbildung 33 zeigt die Definition der physikalischen Größen an einer Grenzfläche zwischen zwei Schichten.

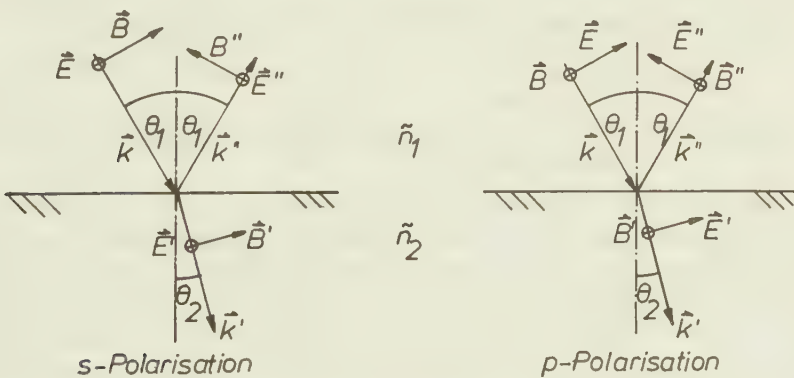


Abbildung 33: Elektrodynamische Größen an der Grenzfläche zweier Medien

E = elektrisches Feld, B = magnetische Induktion, k = Wellenvektor, θ_1 = Winkel im Medium 1, θ_2 = Winkel im Medium 2

Aus der Gleichheit der Wellenphasen an der Grenzfläche folgt das Reflexionsgesetz und das Brechungsgesetz (s. [54] S.278ff). In der verallgemeinerten Form des Snellius'schen Brechungsgesetzes sind $\tilde{n}_1$ und $\tilde{n}_2$ ebenso wie Θ_1 und Θ_2 komplex. Die Flächen gleicher Amplitude und gleicher Phase fallen i. a. nicht zusammen ("inhomogene Welle").

$$\tilde{n}_1 \cdot \sin \Theta_1 = \tilde{n}_2 \cdot \sin \Theta_2 \quad (6.1)$$

$$\tilde{n}_1 = n_1 + ik_1, \quad \tilde{n}_1 \in \mathbb{C},$$

$$\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2, \quad \tilde{n}_2 \in \mathbb{C},$$

$\tilde{n}_1, \tilde{n}_2$ = wellenlängenabhängige Brechungsindizes der
aneinandergrenzenden Medien,

$$\Theta_1, \Theta_2 \in \mathbb{C}.$$

Aus den Kontinuitätsbedingungen für die Normalkomponenten der elektrischen Verschiebung und der magnetischen Induktion sowie für die Tangentialkomponenten des elektrischen und des magnetischen Feldes ergeben sich die Fresnel-Koeffizienten für eine Wellenlänge und einen festen Einfallswinkel Θ_1 :

für die Polarisation senkrecht zur Einfallsebene :

$$\tilde{t}_S = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \Theta_1}{\tilde{n}_1 \cos \Theta_1 + (\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2 \sin^2 \Theta_1)^{1/2}} = \frac{E_t^S}{E_0^S} \in \mathbb{C} \quad (6.2a)$$

$$\tilde{r}_S = \frac{\tilde{n}_1 \cos \Theta_1 - (\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2 \sin^2 \Theta_1)^{1/2}}{\tilde{n}_1 \cos \Theta_1 + (\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2 \sin^2 \Theta_1)^{1/2}} = \frac{E_r^S}{E_0^S} \in \mathbb{C} \quad (6.2b)$$

für die Polarisation in der Einfallsebene :

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_1\tilde{n}_2\cos\theta_1}{\tilde{n}_2^2\cos\theta_1 + \tilde{n}_1(\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2\sin^2\theta_1)^{1/2}} = \frac{E_t^p}{E_o^p} \in \mathbb{C} \quad (6.3a)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2^2\cos\theta_1 - \tilde{n}_1(\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2\sin^2\theta_1)^{1/2}}{\tilde{n}_2^2\cos\theta_1 + \tilde{n}_1(\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2\sin^2\theta_1)^{1/2}} = \frac{E_r^p}{E_o^p} \in \mathbb{C} \quad (6.3b)$$

$\tilde{r}$ = Reflexionskoeffizient,
 $\tilde{t}$ = Transmissionskoeffizient.

Die Fresnel-Koeffizienten enthalten die Verhältnisse der Amplituden und die Phasenverschiebung an der Grenzfläche. Aus dem Energieerhaltungssatz und der Definition des Poynting-Vektors folgen die Beziehungen (vgl. [54] S. 283 und [19] S. 41) :

- für die Polarisation senkrecht zur Einfallsebene

$$\tilde{r}_s \cdot \tilde{r}_s^* + \tilde{t}_s \cdot \tilde{t}_s^* \operatorname{Re}([\tilde{n}_1\cos\theta_1]/[\tilde{n}_2\cos\theta_2]) = 1 \quad (6.4a)$$

- für die Polarisation in der Einfallsebene

$$\tilde{r}_p \cdot \tilde{r}_p^* + \tilde{t}_p \cdot \tilde{t}_p^* \operatorname{Re}([\tilde{n}_1\cos\theta_1]/[\tilde{n}_2\cos\theta_2]) = 1 \quad (6.4b)$$

An den Grenzflächen wird jeweils ein Teil der Strahlenergie reflektiert und ein Teil transmittiert, so daß viele Teilwellen erzeugt werden. Die Abbildung 34 veranschaulicht dies für das Absorber-Reflektor-Tandem. Um den Gesamtreflexionsgrad zu erhalten, müssen die Teilwellen aufsummiert werden. Dabei muß unterschieden werden, ob die Teilwellen eine feste Phasenbeziehung zueinander haben oder ob durch eine sehr unebene Grenzfläche diese Phasenbeziehung verlorengeht. Eine Fläche gilt als sehr uneben, wenn sie Rauigkeiten von der Größenordnung der Wellenlänge hat. Die Teilwellen werden aufsummiert. Für den Fall einer festen Phasenbeziehung gilt ([49] S.57f und [59] S.182ff) :

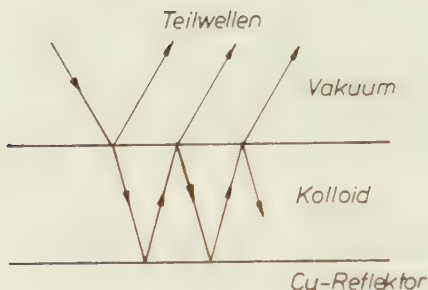


Abbildung 34 : Teilstrahlen in der Cermet-Schicht

$$R_S = \tilde{r}_S \cdot \tilde{r}_S^* = \left| \frac{\tilde{r}_{S,12} + \tilde{r}_{S,23} \cdot A}{1 + \tilde{r}_{S,12} \cdot \tilde{r}_{S,23} \cdot A} \right|^2 \quad (6.5)$$

$$A = \exp(-4\pi i K \cdot d_S / \lambda) \cdot \exp(-4\pi N \cdot (n \cdot r) / \lambda)$$

R_P analog R_S ,

d_S = Dicke der Cermet-Schicht,

$$N^2 = 0,5 \cdot \{ (n^2 - k^2) + \sin^2 \theta_1 + [4n^2 k^2 + (n^2 + k^2 - \sin^2 \theta_1)^2]^{1/2} \},$$

$$K^2 = N^2 - (n^2 - k^2),$$

$$(n \cdot r) = N \cdot \cos \chi \cdot d_S = d_S \cdot (N^2 - \sin^2 \theta_1),$$

χ = $\angle$ zwischen dem Normalenvektor n zu den Ebenen gleicher Phase und dem Ortsvektor r ,

n, k = optische Konstanten der Cermet-Schicht ,

θ_1 = Einfallswinkel.

Wenn keine feste Phasenbeziehung zwischen den Teilwellen vorliegt, dann ergibt sich :

$$R_S = \frac{\tilde{r}_{S,12} \cdot \tilde{r}_{S,12}^* + \tilde{r}_{S,23} \cdot \tilde{r}_{S,23}^* \cdot (1 - 2\tilde{r}_{S,12} \cdot \tilde{r}_{S,12}^*) \cdot D}{1 - \tilde{r}_{S,12} \cdot \tilde{r}_{S,12}^* \cdot \tilde{r}_{S,23} \cdot \tilde{r}_{S,23}^* \cdot D} \quad (6.6)$$

$$D = A \cdot A^*, (R_P \text{ analog zu } R_S).$$

Der Reflexionsgrad $\rho(\lambda, \theta_1)$ für polarisierte Strahlung der Polarisation P, für eine Wellenlänge und einen festen Einfallswinkel θ_1 ist :

$$\rho(\lambda, \theta_1) = 1/2(1+P)R_p + 1/2(1-P)R_s \quad (6.7)$$

P = Polarisationsgrad (Definition s. 3.3.5).

Für unpolarisiertes Licht ist $P = 0$.

Auf die Cermet-Schicht kann zur Verhinderung von Reaktionen mit dem Restgas im Kollektor ($p \approx 10^{-5}$ hPa) oder zur optischen Vergütung eine Schicht aus SiO_2 aufgedampft werden. Dann wird der Reflexionsgrad ρ iterativ errechnet. Für einen Schichtaufbau Cu-Reflektor-Cermet- SiO_2 -Schicht wird von unten nach oben folgendes Verfahren für jeweils eine bestimmte Wellenlänge und einen festen Einfallswinkel benutzt :

- Die Fresnel-Koeffizienten $\tilde{r}_{12}$ und $\tilde{r}_{23}$ für die Grenzschichten Cu/Cermet und Cermet/ SiO_2 werden bestimmt. Die Winkel θ_1 folgen aus dem verallgemeinerten Brechungsgesetz.
- Mit der Formel zur Aufsummierung der Teilstrahlen ((6.5) oder (6.6)) werden $\tilde{r}_s$ und $\tilde{r}_p$ berechnet. Für den nächsten Schritt werden diese gleich $\tilde{r}_{s,12}$ und $\tilde{r}_{p,12}$ gesetzt.
- Die Fresnel-Koeffizienten für die Grenzschicht SiO_2 /Vakuum werden ermittelt. Diese sind nun $\tilde{r}_{s,23}$ und $\tilde{r}_{p,23}$.
- Wiederum mit der Formel zur Aufsummierung der Teilstrahlen erhält man jetzt $\tilde{r}_s$ und $\tilde{r}_p$ für den gesamten Schichtaufbau.

Dieses Verfahren läßt sich für einen beliebigen Schichtaufbau fortsetzen, wenn der Brechungsindex und die Dicke der einzelnen Schichten bekannt sind.

6.2. Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den Reflexionsgraden

Durch das definierte Schichtabtragen mittels Ionenätzen (s.3.4.) in Verbindung mit der Reflexionsspektroskopie können viele Reflexionsspektren von einem einzigen Cermet ($f = \text{const.}$) zu verschiedenen Schichtdicken und Reflexionswinkeln gemessen werden. Es liegt nahe zu versuchen, aus der Fülle von Meßwerten die kennzeichnende wesentliche Größe des Cermets, nämlich seine optische Konstante $\tilde{n}_{\text{Ce}}(\lambda)$, zu gewinnen. Dabei sollte das Verfahren so beschaffen sein, daß ausschließlich aus den Reflexionsgraden der Wert von $\tilde{n}_{\text{Ce}}(\lambda)$ errechnet werden kann. In diesem Fall kann ohne zusätzliche Transmissionsmessung, für welche ein geänderter Aufbau notwendig wäre [88], aus den Reflexionsdaten des Absorber-Reflektor-Tandems $\tilde{n}_{\text{Ce}}(\lambda)$ bestimmt werden.

Während die optischen Konstanten transparenter Materialien genau festgestellt werden können, ist deren Messung bei stark absorbierenden Stoffen schwieriger. Oft ist nur eine Genauigkeit von einigen Prozent erreichbar, weil die Strahlung nur mit einer dünnen Oberflächenschicht ($d < 100 \text{ nm}$) wechselwirkt, welche daher sehr gut präpariert sein muß ([89] S.155, [115]). Zu den wichtigsten Bestimmungsmethoden gehören die Messung nach den Cauchy'schen Formeln ([89] S.153ff) und die Ellipsometrie [102]. Beide Methoden setzen polarisiertes Licht voraus. Die Polarisierung hätte im vorliegenden Fall eine starke Schwächung der Strahlungsleistung um über 70 % bedeutet, da das Glan-Foucault-Prisma durch seine kleine Öffnung die *étendue* herabsetzt. Dies hätte zu einer Verlängerung der Meßzeit und einem Genauigkeitsverlust bei der Reflexionsmessung geführt. Darüberhinaus ist die Messung des Haupteinfallswinkels ([89] S.154) bzw. der Phasendrehung langwierig.

Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung können prinzipiell aus dem Reflexionsgrad die optischen Konstanten ermittelt werden ([6] S.778), doch ist dazu die Kenntnis von $\rho(\lambda)$ über den gesamten Wellenlängenbereich nötig und die numerische Auswertung des Integrals schwierig.

Da in unserem Fall die Oberflächengüte sehr gut ist, wird bei bekannten $\tilde{n}_{Ce}$, d_s und θ_1 der Reflexionsgrad nach (6.5) berechnet. Sind zwei Reflexionsgrade zu zwei verschiedenen Dicken d_s oder zu zwei verschiedenen Einfallswinkeln θ_1 bei konstanter Wellenlänge λ aus Messungen gegeben, so ist grundsätzlich die Bestimmung von $\tilde{n}_{Ce}$ möglich. Die Auflösung von (6.5) nach n_{Ce} und k_{Ce} ist jedoch nicht möglich. Der Grundgedanke bei der numerischen Auswertung der Reflexionsdaten ist, daß für jede Wellenlänge λ aus einer begrenzten Menge von Paaren (n,k) , die im Bereich theoretischer Berechnungen von $\tilde{n}_{Ce}$ liegen (s. Kap. 5), dasjenige herausgesucht wird, welches die gemessenen Reflexionsgrade mit der geringsten Abweichung zwischen Meßwert und errechnetem Wert wiedergibt.

6.2.1. Zuverlässigkeit des Verfahrens

Die beschriebene Idee wird verwirklicht, indem ein Variationsbereich für n und k vorgegeben wird. Der Bereich wird in ein Raster mit diskreten Paaren (n,k) eingeteilt, und für jedes werden gemäß (6.5) zu den experimentell gegebenen Schichtdicken d_s bei festem Winkel θ_1 die Reflexionsgrade errechnet. Das Paar mit der geringsten Abweichung zu den experimentellen Daten wird abgespeichert. Bei der Rasterung gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich die Erstellung eines einzigen feinen Rasters oder der Beginn mit einem gröberen Raster, welches in dem Gebiet um die besten Zwischenergebnisse für (n,k) schrittweise verfeinert wird. Beide Möglichkeiten wurden bezüglich ihres Rechenzeitbedarfs und ihrer Zuverlässigkeit untersucht. Das Verfahren mit dem schrittweise verfeinerten Raster erwies sich als zuverlässiger, doch wurde zur Überprüfung einzelner Werte auch die erstere Methode weiterhin eingesetzt.

Zur Prüfung der Methode wurden die Reflexionsgrade für Absorber-Reflektor-Tandems bei vorgegebenen optischen Konstanten und Schichtdaten berechnet. Die Rechenwerte wurden mit statistischen und systematischen Fehlern versehen. Auf diese Re-

flexionsspektren wurde dann das Verfahren angewendet. Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit wurden auf ihre Abhängigkeit vom Variationsbereich für n und k , der Größe des Fehlers in den experimentellen Werten des Reflexionsgrades ρ und der Schichtdicke d_S sowie der Anzahl an vollständigen Datensätzen $\rho(\lambda)$ zu verschiedenen Schichtdicken geprüft. Zur Übersicht ist die Abhängigkeit der Fehler $\Delta n/n$ und $\Delta k/k$ von $\Delta d_S/d_S$ und $\Delta \rho/\rho$ in tabellarischer Form angegeben.

Tabelle 14 : Genauigkeit des Suchalgorithmus

$0,35 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 2,70 \mu\text{m}$,
 $\Theta_1 = 22^\circ$ und 45° zusammengefaßt,
 Schichtzahl $N_S : 5 \leq N_S \leq 8$,
 "stat" = statistischer Fehler,
 "syst" = systematischer Fehler.

$\Delta d_S/d_S$	$\Delta \rho/\rho$	$\Delta n/n$ und $\Delta k/k$
0	-2%(syst)	$\approx 2\%$
0	+2%(syst)	$\approx 2\%$
0	$\pm 2\%$ (stat)	(bis 100% für $\rho \rightarrow 1$) $\approx 2\%$
-5%(syst)	0	$\approx 4\%$
+5%(syst)	0	$\approx 4\%$
$\pm 5\%$ (stat)	0	$\approx 3\%$
$\pm 5\%$ (stat)	$\pm 2\%$ (stat)	5-8%

Die Untersuchung brachte im einzelnen folgende Ergebnisse :

- Die Methode liefert bereits vernünftige Ergebnisse für $\tilde{n}_{Ce}$, wenn $\rho(\lambda)$ zu zwei verschiedenen Schichtdicken zur Verfügung steht. Das Auftreten falscher n und k nimmt mit steigender Schichtzahl ab und ist selten (2 bis 3 $\tilde{n}_{Ce}$ -Werte unter 28 $\tilde{n}_{Ce}$ -Werten), wenn, wie experimentell gegeben, Werte $\rho(\lambda)$ zu wenigstens fünf verschiedenen Schichtdicken d_S vorhanden sind.

- Der Variationsbereich von n und k kann das Intervall $[0,5 \cdot n_W; 2 \cdot n_W]$ bzw. $[0; 5 \cdot k_W]$ umfassen, wenn n_W und k_W die gesuchten wahren Werte sind. Dabei reagiert der Suchalgorithmus kritischer auf eine Variation von n , weil dieses die optische Weglänge und damit hauptsächlich die Phase bei der Interferenz der Wellenzüge bestimmt. Besonders zu bemerken ist dies, wenn die optische Weglänge und die Wellenlänge von der gleichen Größenordnung sind.
- Wenn $\rho(\lambda)$ systematisch ca. 2 % zu klein ist, dann resultiert daraus nur ein kleiner Fehler in $\tilde{n}$. Ist dagegen $\rho(\lambda)$ systematisch 2 % zu groß, dann erhält man für $\rho \rightarrow 1$ sinnlose Ergebnisse, weil ein solcher Reflexionsgrad nur für extreme Werte von $\tilde{n}$ verwirklicht werden kann. Ein statistischer Fehler in $\rho(\lambda)$ von 2 % liefert Fehler in $\tilde{n}$ von etwa der gleichen Größe.
- Sowohl systematische als auch statistische Fehler in d_S von 5 % ergeben Fehler in $\tilde{n}$ von etwas geringerer Größe.
- Bei der Anwendung auf die Meßergebnisse mit einer Abweichung von 2 % in ρ und 5 % in d_S muß bei 5 - 8 vermessenen Schichten für n und k mit einem Fehler von etwa 5 % in diesen beiden Größen gerechnet werden (vgl. [117], [116], [17]). Es können unsinnige Ergebnisse auftreten, wenn das Suchraster zu grob gewählt wurde. Dann muß der Suchbereich in mehrere Intervalle aufgeteilt werden, die mit einer feineren Unterteilung abgesucht werden.

6.3. Reflexionsspektren der Absorber – Reflektor – Tandems

Mit der in Kapitel 3 beschriebenen Apparatur zur optischen und festkörperphysikalischen Analyse wurden die hergestellten Absorber-Reflektor-Tandems untersucht. Der Füllfaktor f der Cu-SiO₂-Cermets wurde zwischen $f = 0,09$ und $0,48$ variiert. Höhere Füllfaktoren als $f = 0,48$ wurden nicht in Betracht gezogen, da Vorversuche erwiesen hatten, daß dann das Cermet zunehmend das optische Verhalten einer Metallschicht annimmt.

Solche Schichten haben eine zu geringen Absorptionsgrad im solaren Strahlungsbereich.

Neben dem Füllfaktor bestimmt die Dicke d_S der Kolloidschicht das optische Verhalten (s. 6.5). Durch das Schichtabtragen mittels Ionenätzen konnte auf einfache Weise die Cermet-Schichtdicke d_S , ausgehend vom Wert nach der Herstellung, in beliebigen Schritten bestimmt werden. Es wurden Dicken d_S von ca. 230 nm bis 15 nm untersucht. Der Füllfaktor war dabei konstant.

Solare Strahlung kann in einem großen Winkelbereich auf die Absorberplatte fallen. Deswegen wurden die hergestellten Tandems unter verschiedenen Einfallswinkeln der Strahlung vermessen. Der Winkel θ_1 zwischen Strahlrichtung und Flächennormalen kann in den in 3.3.3.1. angegebenen Grenzen verändert werden. Die Schichten wurden bei $\theta = 22^\circ$, 45° und 63° untersucht. Die Reflexionsdaten zu mehreren Winkeln liefern außerdem eine höhere Genauigkeit bei der Suche nach $\tilde{n}_{Ce}$ (s. 6.2.).

Bei allen folgenden Spektren ist der absolute Reflexionsgrad ρ gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Der Absorptionsgrad kann leicht ermittelt werden, da $\alpha = 1 - \rho$ ist (s. 2.3.). Der relative Reflexionsgrad der Tandems bezüglich der Cu-Referenz wurde mit den optischen Daten von Cu auf den absoluten Reflexionsgrad ρ umgerechnet. Der absolute Reflexionsgrad ρ gibt unmittelbar das Verhältnis zwischen eingestrahlter und reflektierter Strahlungsleistung an. ρ wurde bestimmt für die in 3.3.5. verzeichneten Polarisationsgrade des Meßstrahls. Die Meßpunkte wurden mit Quadraten gekennzeichnet. Zwischen den Meßpunkten wurde mit kubischen Splines interpoliert.

Für alle dargestellten Reflexionsspektren wurde durch numerische Integration nach

$$\alpha_{\text{solar}}(\theta_1) = \int_0^{\infty} G(\lambda) \cdot (1 - \rho(\theta_1, \lambda)) d\lambda / \int_0^{\infty} G(\lambda) d\lambda \quad (6.8)$$

$G(\lambda)$ = solare Einstrahlung für AM2 [93]

für $T = 300$ K der solare Absorptionsgrad berechnet.

Füllfaktor = 48%

$\Theta_1 = 22^\circ$

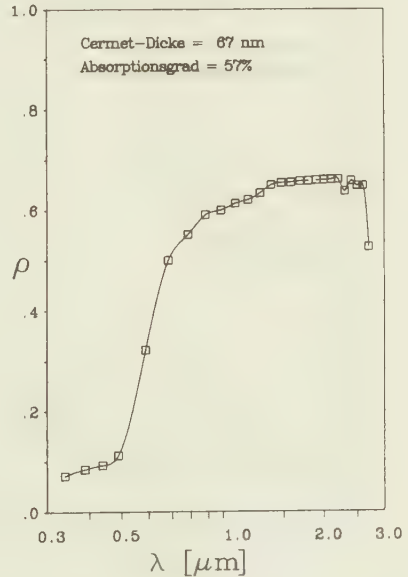
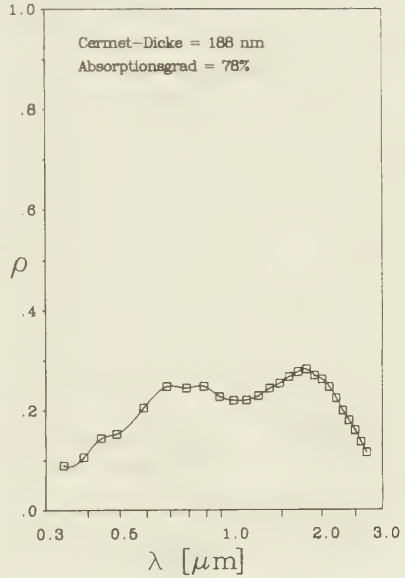


Abbildung 35a : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke

$T = 300 \text{ K}$

Füllfaktor = 48%

$\Theta_1 = 42^\circ$

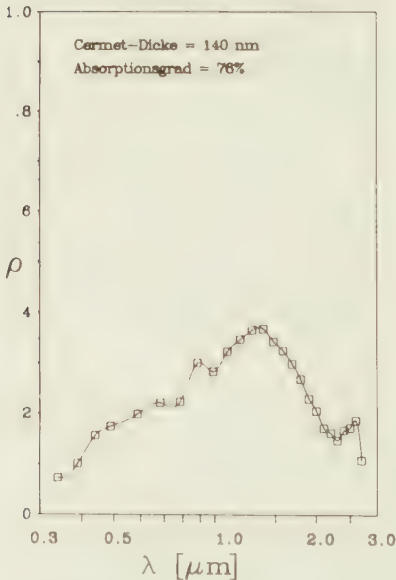
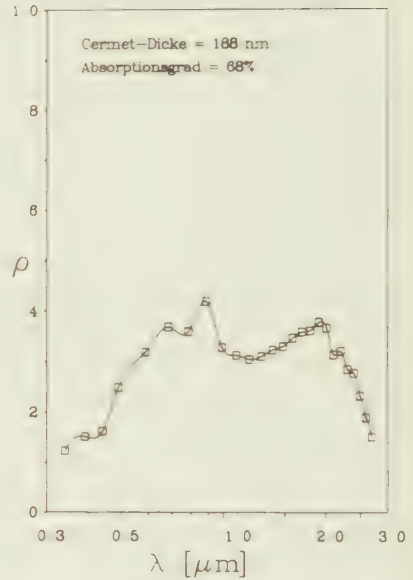


Abbildung 35b : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke
 $T = 300 \text{ K}$

Füllfaktor = 48%

$\Theta_1 = 63^\circ$

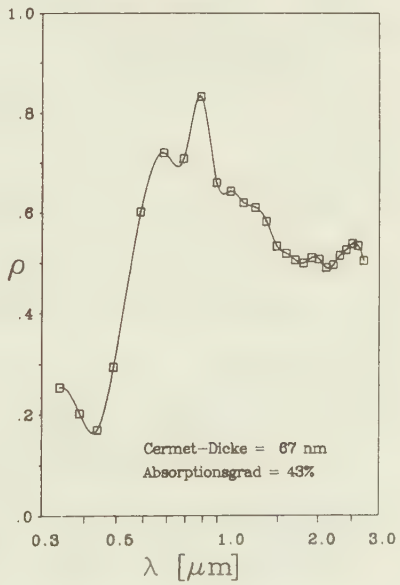
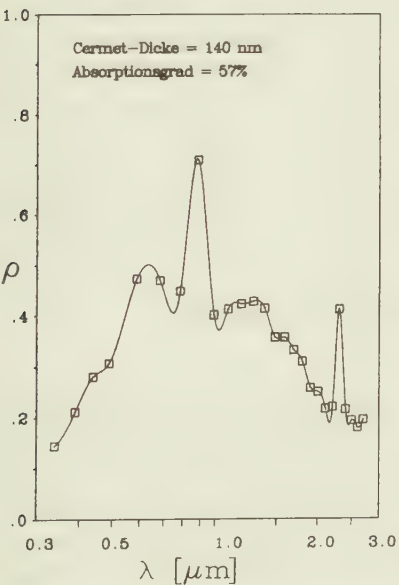
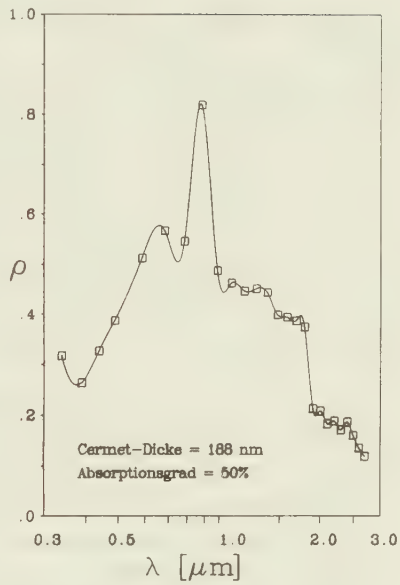


Abbildung 35c : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke

$T = 300 \text{ K}$

Die ausgewählten Reflexionsgradspektren werden im einzelnen beschrieben :

- Abbildung 35 : a) $f = 0,48$; $\theta_1 = 22^\circ$

Wegen des hohen Metallanteils ist der Durchmesser der Cu-Teilchen groß. Das erzeugt im gesamten dargestellten Spektralbereich eine hohe Absorption (vgl. 5.2.1. Voraussetzungen der MIE-Theorie). Bei den größeren Schichtdicken ist kein Anstieg des Reflexionsgrades im IR ("Absorptionskante") zu erkennen. Erst bei $d_S = 67$ nm ist eine deutliche Kante zu erkennen, doch steigt $\rho(\lambda)$ nur auf 0,65 an.

b) $\theta_1 = 42^\circ$ und c) $\theta_1 = 63^\circ$

Mit zunehmend flacheren Strahlungseinfall steigt wegen der i. a. stärkeren Reflexion an den Grenzflächen der Reflexionsgrad an. Anders ist das Verhalten für $d_1 = 228$ nm und $\lambda > 1,0$ μm . Hier überwiegt die Auswirkung der größeren Weglänge im Cermet und der damit höheren Absorption den Effekt der größeren Grenzflächenreflexion. Zusätzlich interferieren die Partialwellen. Bei größeren θ_1 bilden sich deutliche Strukturen in den Spektren heraus. Eine unmittelbare Deutung dieser Strukturen ist schwierig, da im Cermet nicht nur die Phasen der Partialwellen gedreht, sondern auch deren Amplituden geschwächt werden. Außerdem trifft hier die Teilpolarisation des Meßstrahls zusammen mit dem unterschiedlichen Verlauf von R_p und R_s in Abhängigkeit von θ_1 . Insgesamt nimmt, außer für $d_1 = 228$ nm, mit zunehmendem θ_1 der Absorptionsgrad α_{solar} ab.

- Abbildung 36 : a) $f = 0,39$; $\theta_1 = 22^\circ$

Diese Beschichtung zeigt vor allem in jenem Wellenlängenbereich von $\lambda = 0,4$ μm bis $0,85$ μm , in dem bei AM2 67 % des gesamten solaren Energieflusses ankommen, einen hohen Absorptionsgrad. Mit abnehmender Cermet-Dicke verringert sich vor allem im Bereich der Wellenlängen über $1,5$ μm die Absorption. Damit wandert die Absorptionskante zu kürze-

Füllfaktor = 39%

$\Theta_1 = 22^\circ$

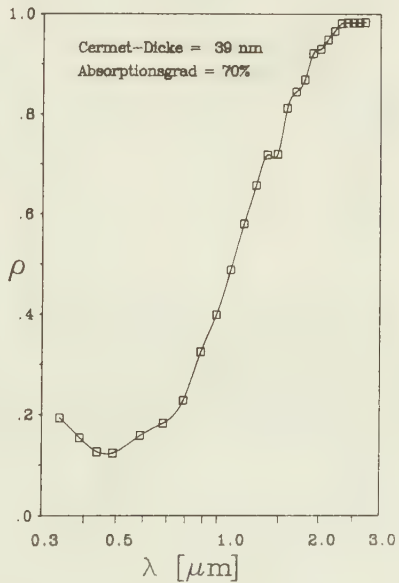
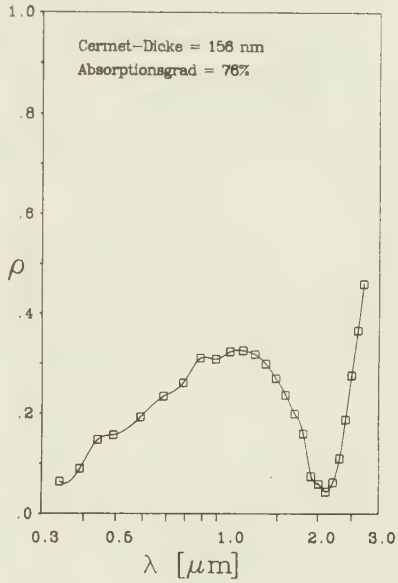
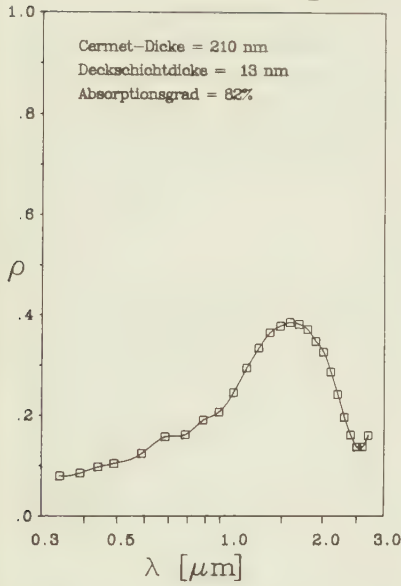


Abbildung 36a : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke

$T = 300 \text{ K}$

Füllfaktor = 39%

$\Theta_1 = 42^\circ$

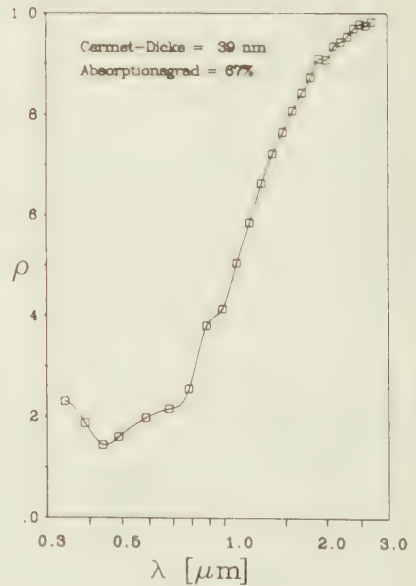
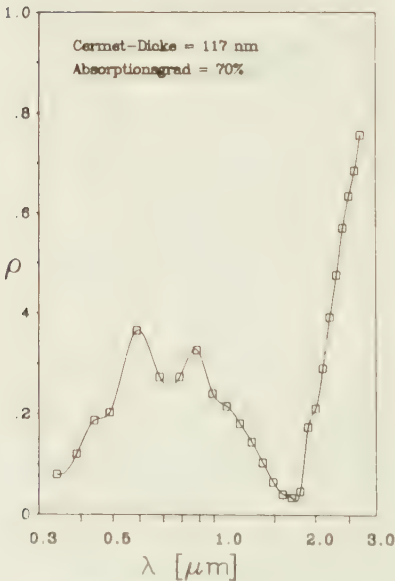
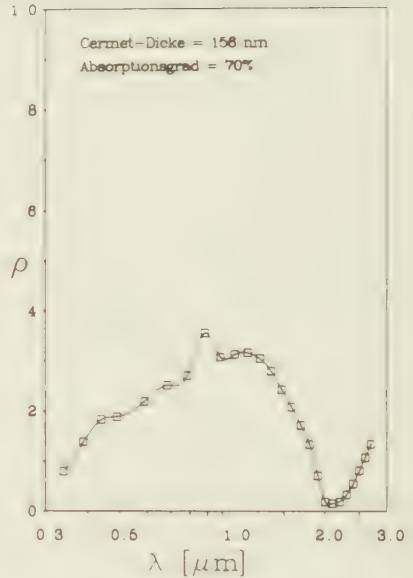
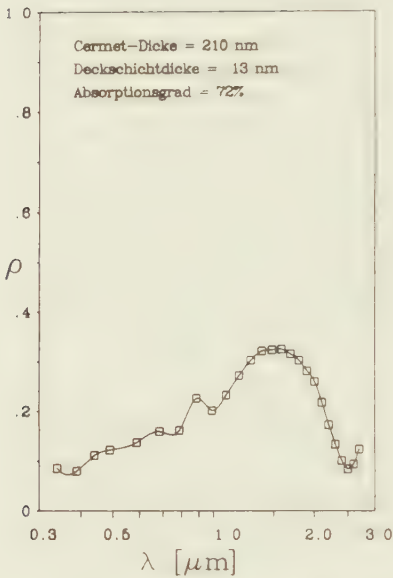


Abbildung 36b : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke

$T = 300 \text{ K}$

Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen in den Meßbereich des Spektrometers. Der Kantenverlauf ist steil (s. Spektrum für $d_g = 117 \text{ nm}$). Der Reflexionsgrad ρ erreicht schließlich im IR denjenigen der Cu-Reflektorschicht, was auf eine verschwindende Absorption im Cermet für diese Wellenlängen hindeutet.

$$\text{b) } f = 0,39; \theta_1 = 42^\circ$$

Auch hier bilden sich bei flacherem Strahlungseinfall Strukturen im Reflexionsspektrum heraus, doch ändert sich der gesamte Kurvenverlauf gegenüber dem zu $\theta_1 = 22^\circ$ nur wenig. α_{solar} nimmt nur zwischen 0,03 und 0,10 ab.

- Abbildung 37 : $f = 0,29; \theta_1 = 22^\circ$

Der weiter verringerte Metallanteil führt zu einer kleineren Absorption in der Cermet-Schicht. Dadurch ist die Absorptionskante auch bei der dicksten Beschichtung ($d_g = 208 \text{ nm}$) bereits im Meßbereich zu erkennen. Im IR wird der Reflexionsgrad des Cu-Reflektors erreicht. Die Kante zeigt ein Plateau bei ca. $1,5 \mu\text{m}$, das mit abnehmendem d_g verschwindet. Wenn d_g kleiner wird, verschiebt sich die Kante zu kürzeren Wellenlängen. Die weiteren Messungen zeigten, daß der Kurvenverlauf nur gering von θ_1 abhängig ist.

- Abbildung 38 : $f = 0,19; \theta_1 = 22^\circ$ und

- Abbildung 39 : $f = 0,09; \theta_1 = 22^\circ$

Die Absorption nimmt mit kleiner werdendem Metallanteil ab. Im Bereich von $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ tritt für beide Cermets ein Minimum in ρ auf, dessen Tiefe und Lage von d_g moduliert wird. Dies weist auf Interferenzerscheinungen hin, die nun wegen der geringeren Absorption ausgeprägter sind.

Füllfaktor = 29%

$\Theta_1 = 22^\circ$

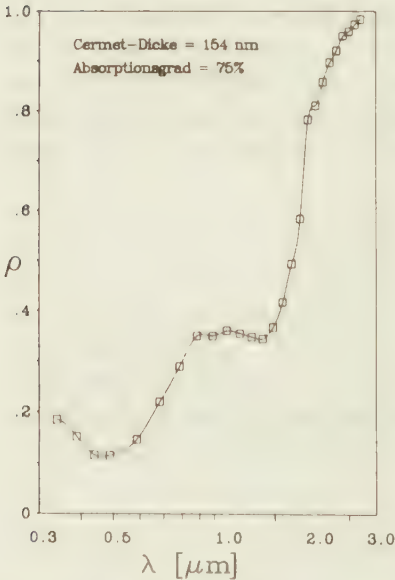
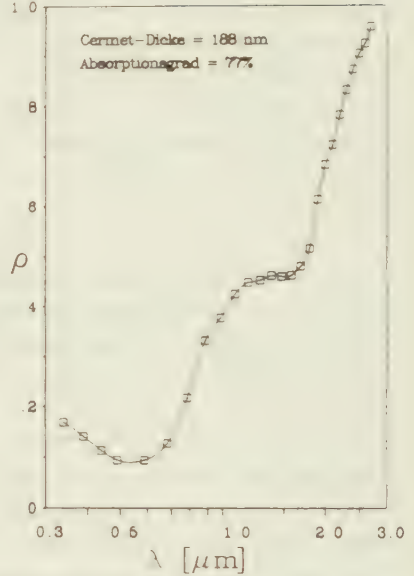
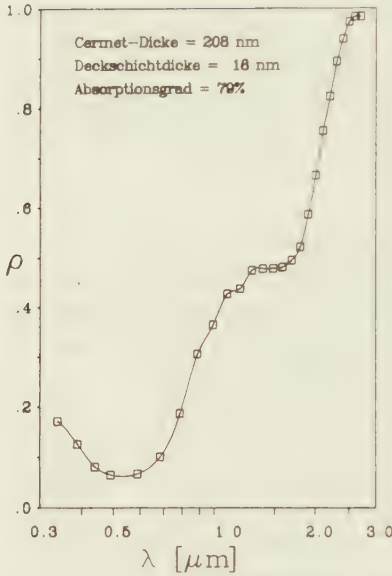


Abbildung 37 : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke

$T = 300 \text{ K}$

Füllfaktor = 19%

$\Theta_1 = 22^\circ$

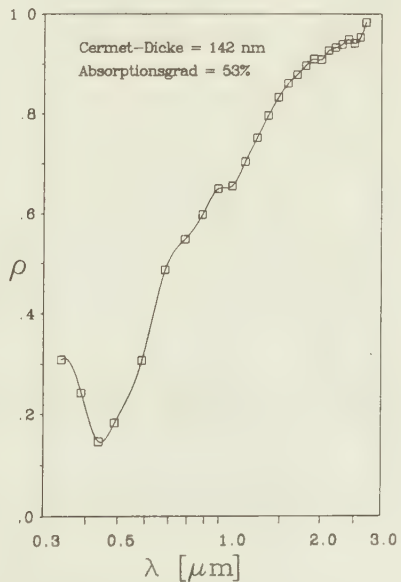
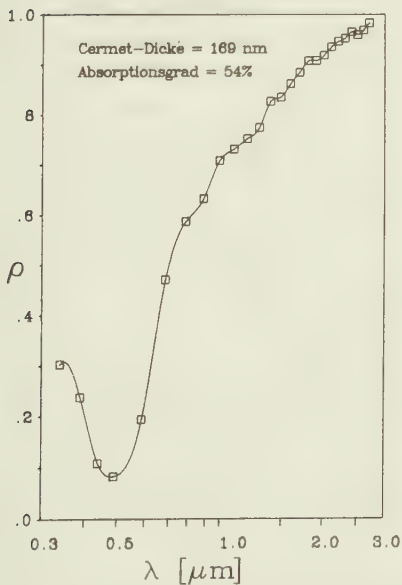
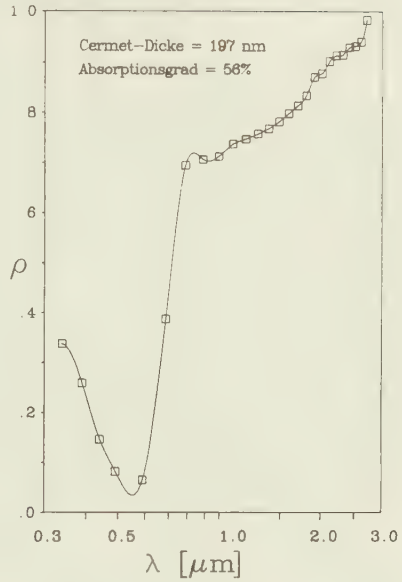
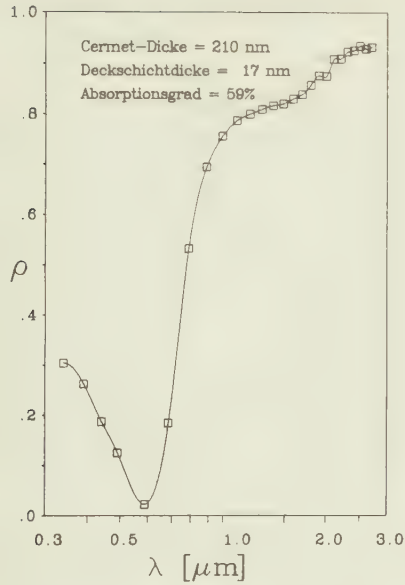


Abbildung 38 : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke

$T = 300 \text{ K}$

Füllfaktor = 9%

$\theta_1 = 22^\circ$

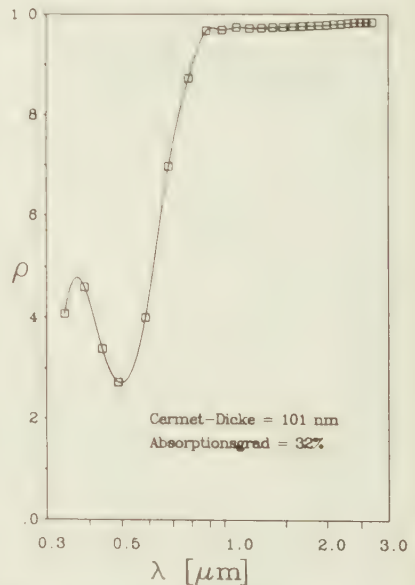
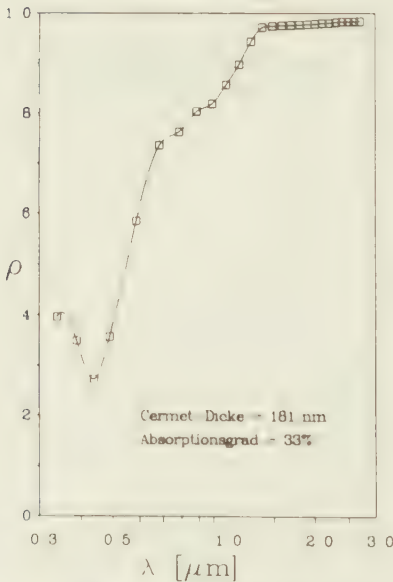
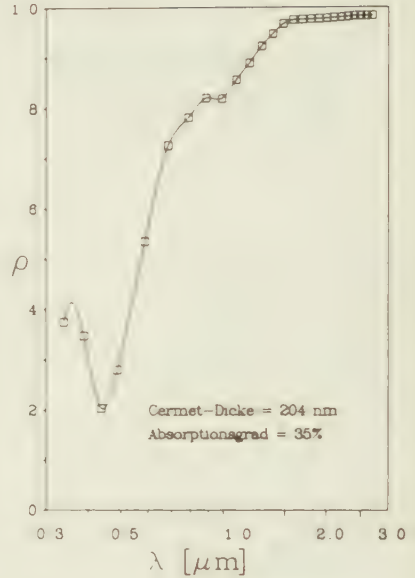
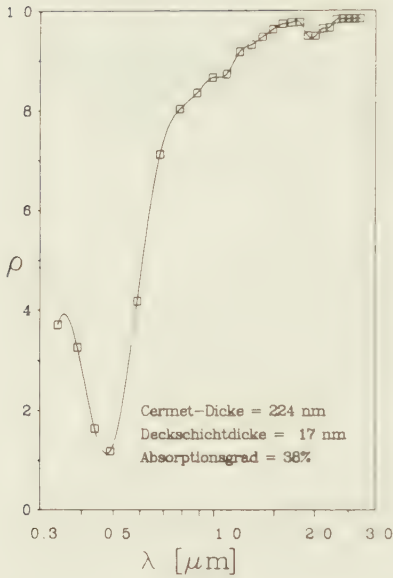


Abbildung 39 : Experimentelle Ergebnisse zur Variation der Schichtdicke
 $T = 300 \text{ K}$

5.4. Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen

Die gemessenen Reflexionsspektren geben Aufschluß über die unmittelbare Ausnutzung der Tandems als Beschichtung für Solarabsorber. Für einen tieferen Einblick in das optische Verhalten der Cu-SiO₂-Cermets ist es am besten, die Abhängigkeit der Meßwerte von der Schichtdicke d_S und dem Einfallswinkel θ_1 zu eliminieren und die optischen Meßwerte unter dem Begriff des komplexen Brechungsindex zu subsummieren. Dazu ist das Suchverfahren nach 6.2. geeignet. Für jeweils konstanten Füllfaktor wurde $\tilde{n}_{Ce}$ aus den Meßwerten bestimmt und mit den Ergebnissen aus den in Kapitel 5 beschriebenen Theorien verglichen. Außer der MCKENZIE-Theorie (s. Gleichung 5.33) enthalten die hier diskutierten theoretischen Ansätze, nämlich nach MAXWELL-GARNETT (s. 5.11 und 5.12), BRUGGEMAN (s. 5.35) und SHENG (s. 5.41), freie Parameter, welche die Teilchenform im Cermet kennzeichnen. Dabei wurden als analytisch noch rechenbare Teilchen Rotationsellipsoide zugelassen (s. Kap. 5). Im Gegensatz zum Füllfaktor f , der beim Herstellungsprozeß kontrollierbar ist, kann über die Teilchenform beim realen Cermet wenig ausgesagt werden, da TEM-Aufnahmen die Teilchenkonturen nicht so gut aufnehmen können, und die Teilchen für TEM-Aufnahmen meist zu dicht in den für solare Anwendungen geeigneten Cermets gepackt sind. Einige Autoren haben die Teilchenform in Cermets mit dem TEM an sehr dünnen Proben untersucht. Die beobachteten Teilchenprojektionen ähneln bei Füllfaktoren $f \leq 0,2$ meistens leicht deformierten Kugeln ([24], [25], [103], [112]) und nehmen für größere f kompliziertere Formen an ([103], [100], [44], [23]). Zunächst wurde überprüft, ob beim Vergleich der aus dem Experiment ermittelten optischen Konstanten mit den theoretischen Kurven auf der idealisierten Grundlage einer kugelförmigen Teilchenform eine Übereinstimmung erreicht werden konnte. Wenn sie nicht vorlag, dann wurden die Ellipsoidform (Diskus- oder Zigarrenform) und das Achsenverhältnis separat für jeden theoretischen Ansatz variiert. Bei den Theorien des effektiven Mediums sind

beide Cermet-Komponenten gleichwertig (s. 5.1.2.). In diesen Theorien gibt es keine Matrix. Deshalb kann außer der Form der Metallkomponente auch diejenige der Isolatorkomponente geändert werden. Es stellte sich heraus, daß wegen des geringeren Absolutbetrages der Isolator-DK die Variation für diese Komponente keine starke Auswirkung auf $\tilde{n}_{Ce}$ hat. Deswegen wurde im folgenden bei den Theorien des effektiven Mediums keine Formvariation der Isolatorkomponente durchgeführt. Für die McKENZIE-Theorie, die nur von Kugeln ausgeht, wurde die fcc-Anordnung gewählt (s. 5.1.1.2.), da für $f \leq 0,4$ sich die Werte von $\tilde{n}_{Ce}$ nur wenig von denen zu den beiden anderen möglichen Anordnungen unterscheiden. Die Zwei- und Sechsstrahl-Rechnung wurden bereits bei deren Diskussion (s. 5.2.2.) mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Wenn man für dasselbe Tandem ($f = 0,09$) aus der MG-Theorie den Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ berechnet, dann erhält man einen der Sechstrahl-Rechnung ähnlichen Verlauf. Die Streurechnungen ändern auch für größere Füllfaktoren ($f > 0,1$) die Lage der Absorptionskante kaum. Die geringe Kantenverschiebung bei den Streurechnungen ist auch der Grund, daß deren Vergleich mit dem Experiment hier nicht ausführlich dargestellt wird. Mit zunehmendem Füllfaktor fiel der Vergleich schlechter aus.

In der folgenden Tabelle werden für fünf Füllfaktoren zu den Abbildungen 40 bis 44 die Teilchenform der Metallkomponente und das Achsenverhältnis für die, soweit möglich, beste Übereinstimmung mit dem Reflexionsgrad ρ aus dem Experiment angegeben.

Die Abbildungen 40 bis 44 zeigen den nach dem Suchalgorithmus aus dem Reflexionsgrad ρ berechneten Realteil n und den Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex $\tilde{n}_{Ce}$ und die theoretischen Kurven.

Für Füllfaktoren $f \leq 0,2$ (Abb. 40 und 41) können die MG- und die SHENG-Theorie besser als die anderen den Realteil n wiedergeben. Insbesondere wird von der MG-Theorie für $f = 0,09$ bis auf eine Verschiebung in λ von ca. $0,05 \mu m$ das Auftreten einer Resonanzüberhöhung bei $\lambda = 0,7 \mu m$ beschrieben. Die McKENZIE-

Tabelle 15 : Teilchenform zu Abb. 40 bis 44

MG = MAXWELL-CARNETT, BR = BRUGGEMAN

c/a = Achsenverhältnis

Theorie	Teilchenform	c/a
<u>f = 0,09</u>		
MG	prolat	0,55
selbstkon. MG	Kugeln	1,00
BR	Kugeln	1,00
McKENZIE	Kugeln	1,00
SHENG	Kugeln	1,00
<u>f = 0,19</u>		
MG	Kugeln	1,00
selbstkon. MG	Kugeln	1,00
BR	Kugeln	1,00
McKENZIE	Kugeln	1,00
SHENG	prolat	0,90
<u>f = 0,29</u>		
MG	oblat	0,90
selbstkon. MG	Kugeln	1,00
BR	oblat	0,30
McKENZIE	Kugeln	1,00
SHENG	oblat	0,90
<u>f = 0,39</u>		
MG	Kugeln	1,00
selbstkon. MG	Kugeln	1,00
BR	oblat	0,30
McKENZIE	Kugeln	1,00
SHENG	prolat	0,80

$$f = 0,48$$

MG	Kugeln*	1,00
selbstkon. MG	Kugeln*	1,00
BR	oblat	0,30
McKENZIE	Kugeln	1,00
SHENG	prolat	0,50

* mit Matrizeninversion;

oblat = abgeplattete Ellipsoide,

prolat = verlängerte Ellipsoide.

und die SHENG-Theorie deuten dagegen diese Überhöhung schwächer an. Abweichungen sind bei allen Theorien im Bereich sehr kurzer Wellenlängen ($\lambda \leq 0,4 \mu\text{m}$) zu sehen. Ebenfalls ergeben alle Theorien einen zu kleinen Imaginäranteil für $\lambda \leq 0,7 \mu\text{m}$.

Bei den Füllfaktoren $f = 0,29$ und $0,39$ (Abb. 42 und 43) liefern die BR-Theorie und die SHENG-Theorie eine gute Beschreibung des Realteils, allerdings tritt bei den experimentellen Werten keine dielektrische Anomalie auf, wie sie die SHENG-Theorie vorhersagt. Die Berechnung des Imaginärteils nach beiden Theorien weist einige Abweichungen gegenüber dem Experiment auf (BR für $f = 0,39$ und $\lambda > 1,5 \mu\text{m}$ und SHENG für $f = 0,29$ und $0,6 \mu\text{m} < \lambda < 1,2 \mu\text{m}$). Die MG- und die McKENZIE-Theorie passen nun schlechter zum Experiment, insbesondere fällt die dielektrische Anomalie nach MG viel zu drastisch aus.

Für $f = 0,48$ (Abb. 44) verhalten sich noch die BR- und die SHENG-Theorie vergleichsweise am besten. Die BR-Theorie beschreibt den charakteristischen Verlauf der optischen Konstanten gut. Eine Matrixinversion bei der MG- und der selbstkonsistenten MG-Theorie brachte kein wesentlich verbessertes Verhalten.

Die Ergebnisse der theoretischen Ansätze müssen einer zusammenfassenden Wertung unterzogen werden.

Die MG-Theorie beschreibt den charakteristischen Kurvenverlauf von n und k für kleine Füllfaktoren bis ca. 0,2. Diese Beschränkung liegt auch von den Voraussetzungen her nahe, die u. a. unabhängige Streuer annehmen (s. 5.1.1.1.). Auffallend

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 9% , T = 300 K

— MG-Theorie - - - - selbstkonsistente MG
- . - . Bruggeman-Theorie

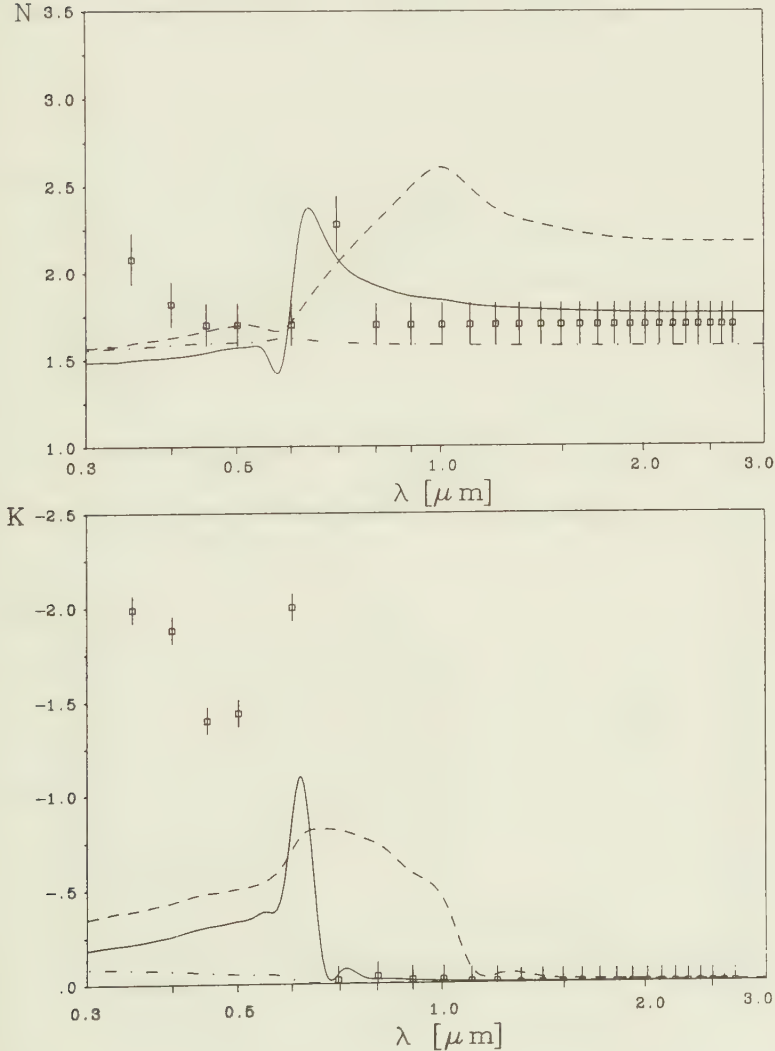


Abbildung 40a : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 9%, $T = 300\text{ K}$

—— McKenzie-Theorie

---- Sheng-Theorie

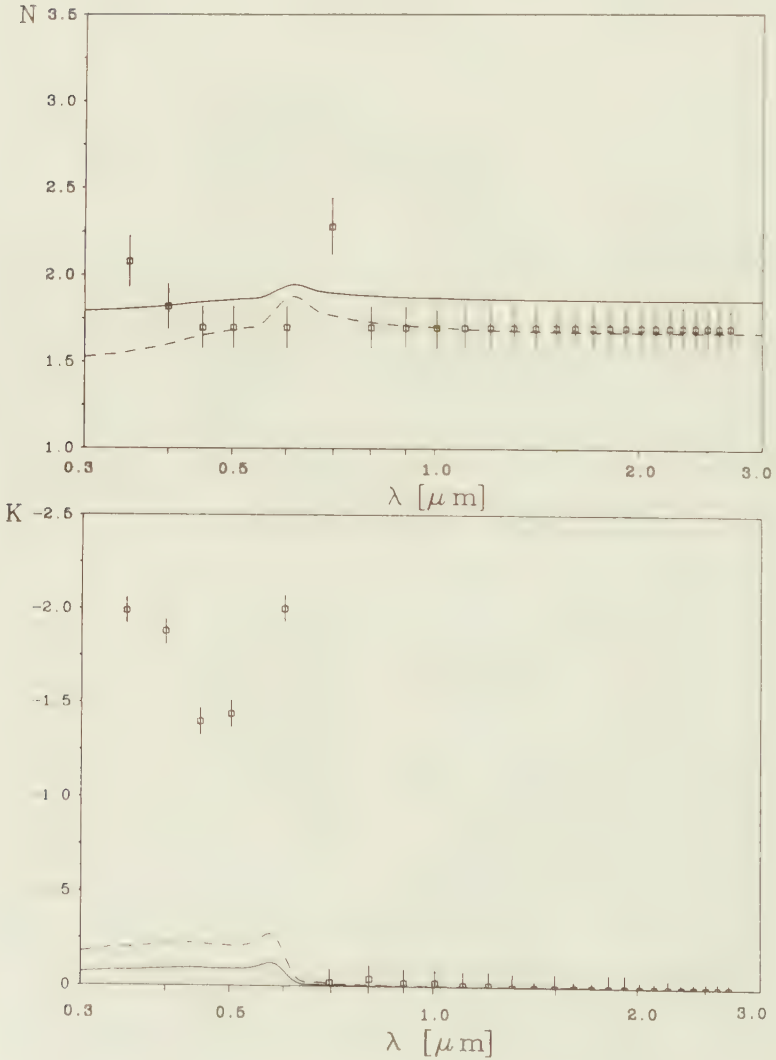


Abbildung 40b : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 19% , T = 300 K

— MG-Theorie - - - selbstkonsistente MG
- . - - Bruggeman-Theorie

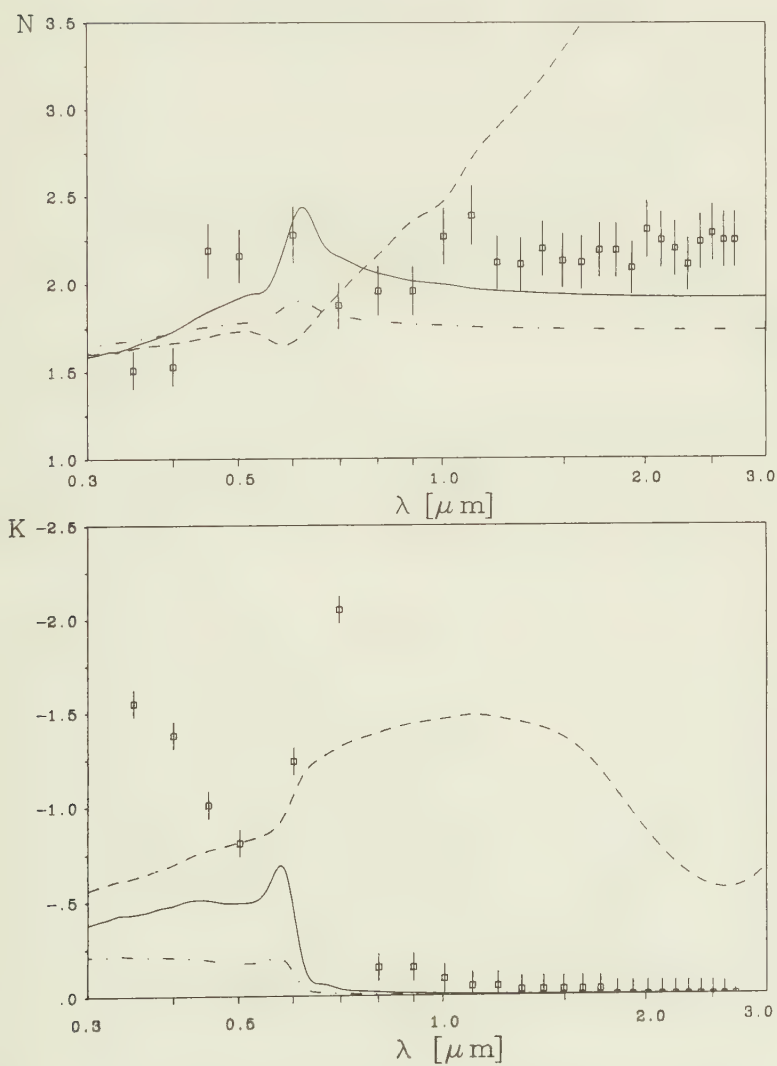


Abbildung 41a : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 19% , T = 300 K

—— McKenzie-Theorie

---- Sheng-Theorie

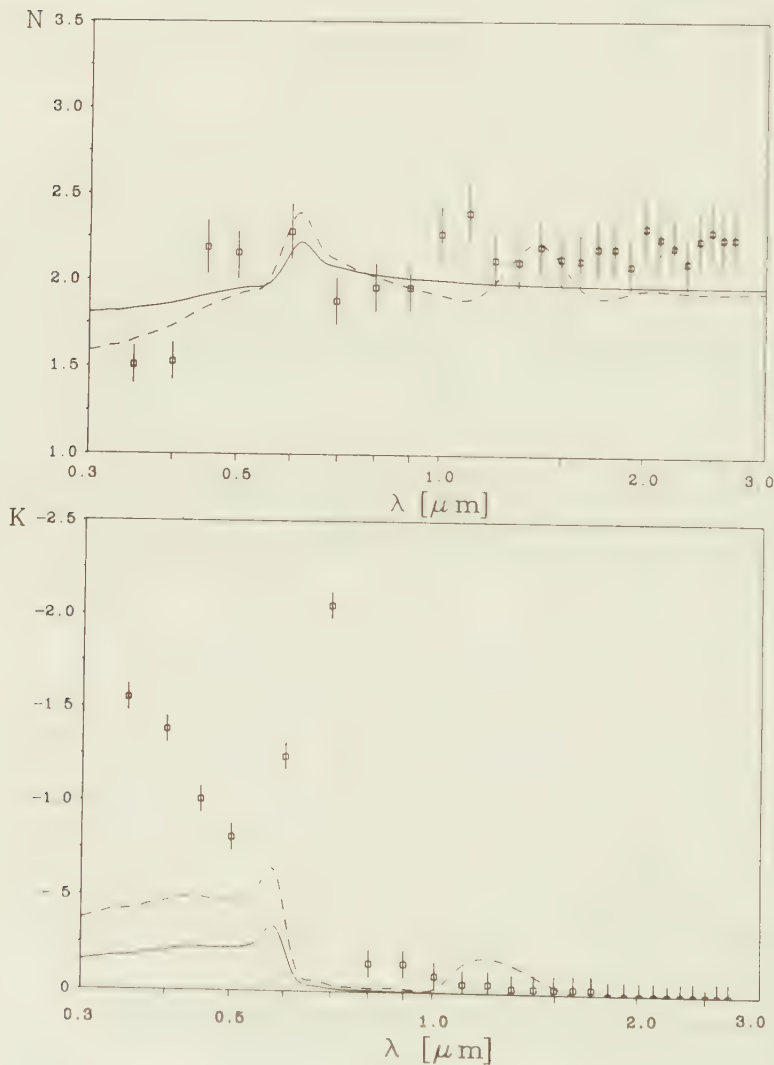


Abbildung 41b : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 29% , $T = 300$ K

— MG-Theorie - - - - selbstkonsistente MG
- . - - Bruggeman-Theorie

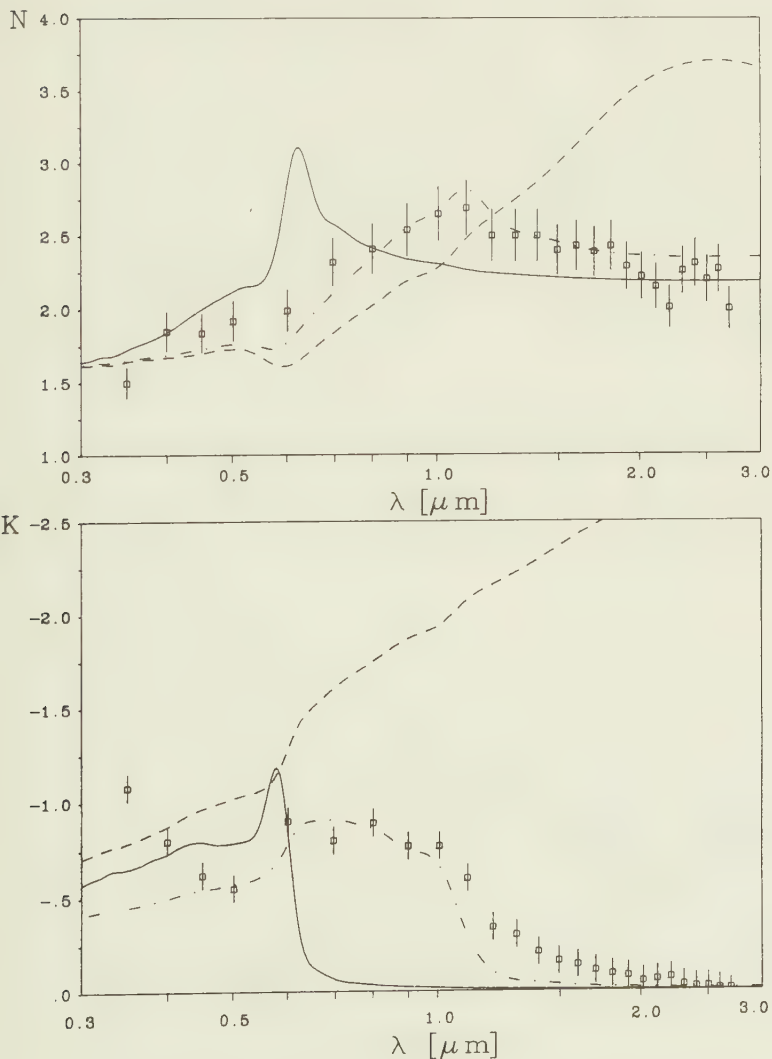


Abbildung 42a : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 29%, T = 300 K

— McKenzie-Theorie

- - - Sheng-Theorie

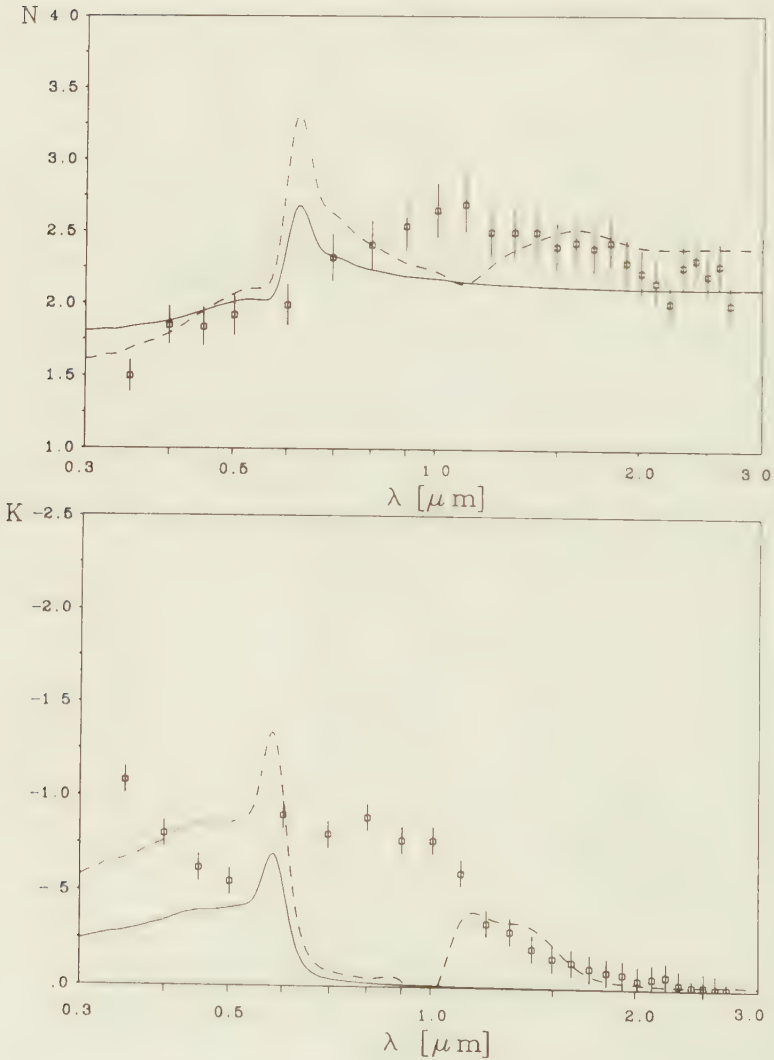


Abbildung 42b : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 39%, T = 300 K

— MG-Theorie - - - selbstkonsistente MG
 - - Bruggeman-Theorie

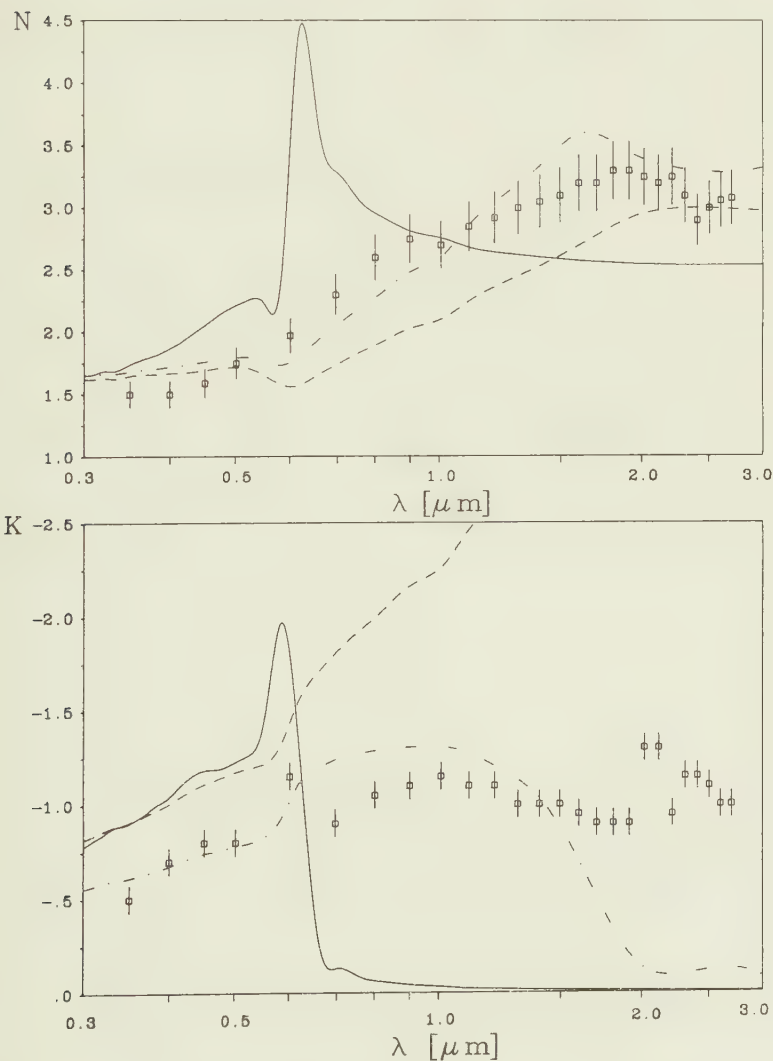


Abbildung 43a : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 39% , $T = 300\text{ K}$

—— McKenzie-Theorie

---- Sheng-Theorie

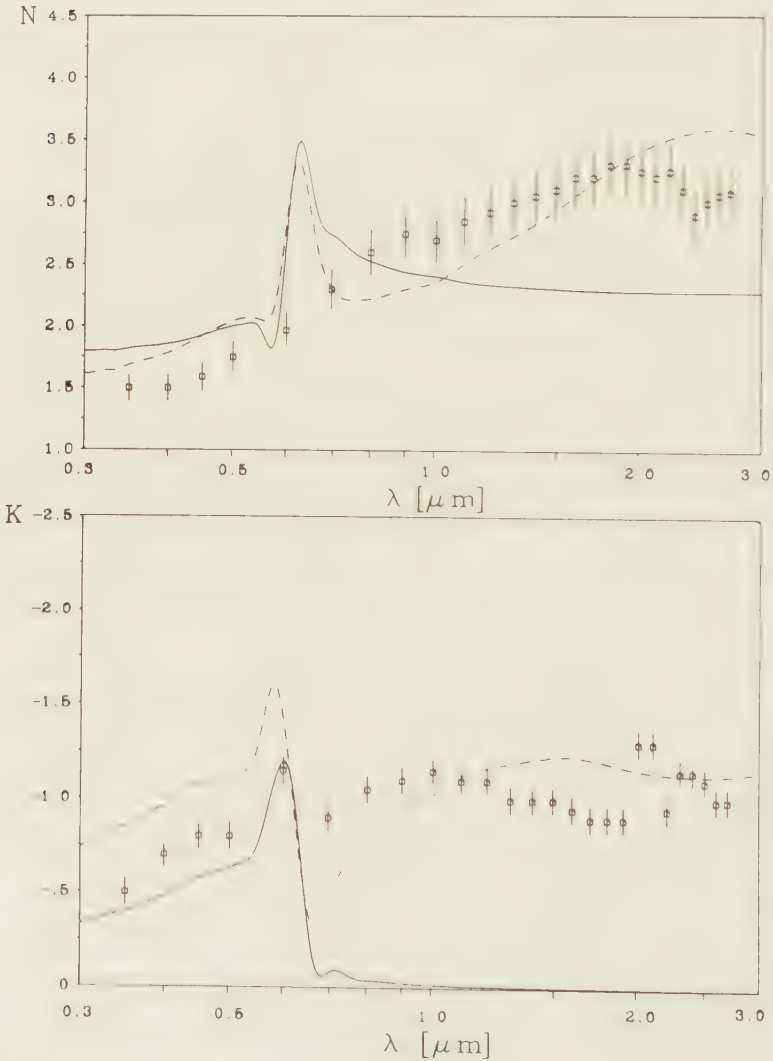


Abbildung 43b : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 48% , T = 300 K

— MG-Theorie - - - - selbstkonsistente MG
- . - . Bruggeman-Theorie

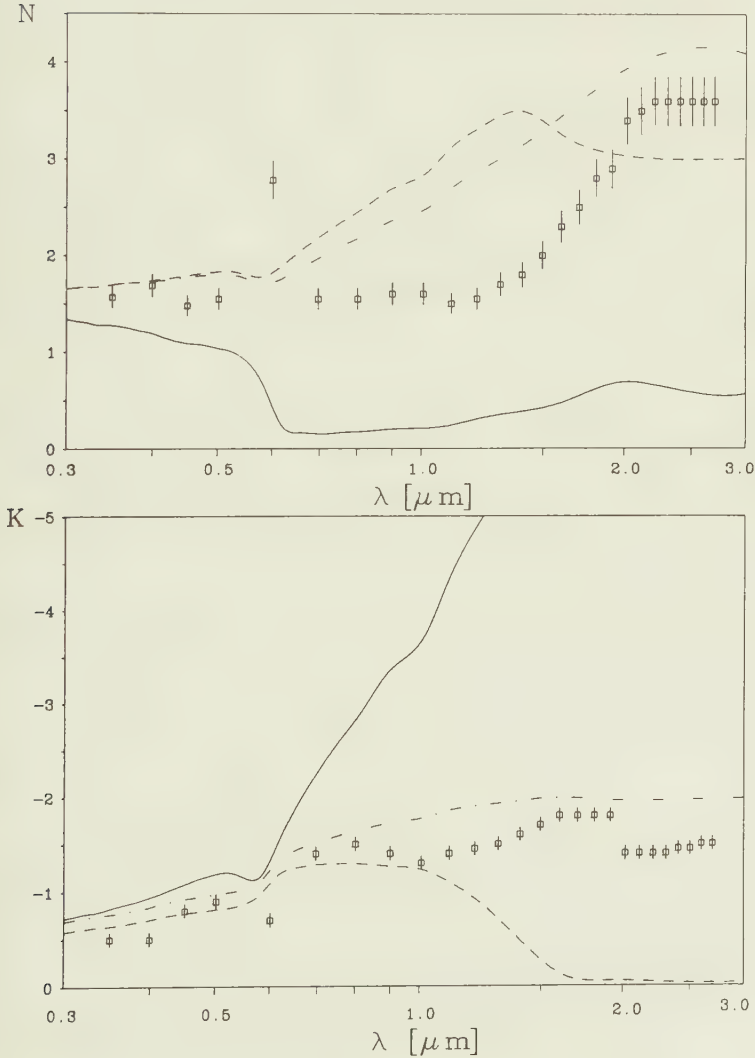


Abbildung 44a : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Optische Konstanten des Cermets

Füllfaktor = 48% , T = 300 K

— McKenzie-Theorie - - - - Sheng-Theorie

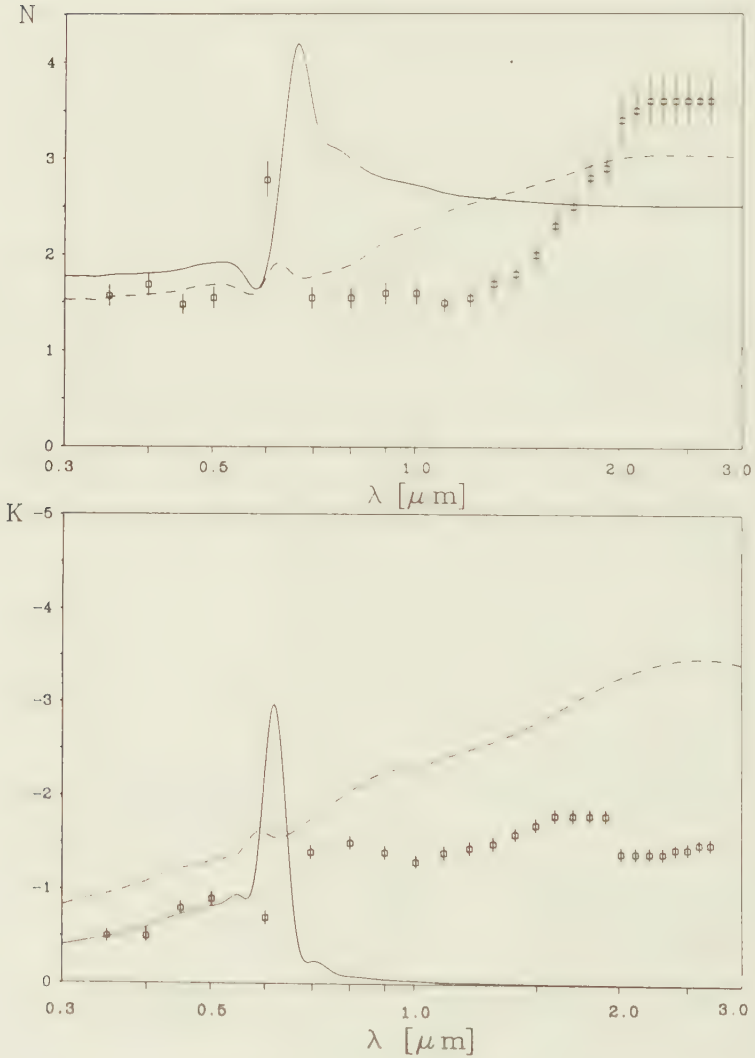


Abbildung 44b : Vergleich zwischen Experiment und Theorie

ist für $f > 0,2$ das überbewertete Auftreten einer dielektrischen Anomalie. Dieses Fehlverhalten der MG-Theorie wird auch bei anderen als Cu-SiO₂-Cermets gefunden ([34], [41], [103], [68]). Die zu niedrigen Werte für die Absorption zu den Wellenlängen $\lambda \leq 0,7 \mu\text{m}$ treten ebenfalls bei den anderen Theorien auf und sind in mehreren Referenzen bestätigt ([3], [41], [103]). Die Sechsstrahl-Rechnung hingegen (s. Abb. 28), die wegen ihrer Natur als Streutheorie mehr die mikroskopischen Verhältnisse der Lichtstreuung im Cermet betrachtet, liefert in diesem Wellenlängenbereich eine zu große Absorption, weil der Mie'sche Wirkungskfaktor für diese Wellenlängen ebenfalls groß ist. Hier tritt anscheinend für die kleineren Füllfaktoren bei allen makroskopischen Theorien eine charakteristische Unterbewertung des Imaginärteils des Brechungsindex auf. Der Versuch der selbstkonsistenten MG-Theorie, den Einfluß der umgebenden Teilchen einzubeziehen, lieferte kein gutes Ergebnis. Die McKENZIE-Theorie, welche die Wechselwirkung mit den umgebenden Teilchen für festgelegte Anordnungen berücksichtigt, ähnelt in ihren wesentlichen Merkmalen der MG-Theorie. Nur die Resonanzüberhöhung ist gedämpfter als Folge der einbezogenen Teilchenwechselwirkungen.

Die BR-Theorie erzeugt einen glatteren Kurvenverlauf der optischen Konstanten. Eine Resonanzüberhöhung ist nur für kleinere Füllfaktoren angedeutet. Dies ist eine Folge des effektiven Mediums, das eine "mittelnde" Funktion ausübt ([41], [103], [94]). Gut werden von der BR-Theorie die Cermets zu $f = 0,29$ und $0,39$ beschrieben, weil hier wegen der erhöhten Teilchenwechselwirkung der Ansatz eines effektiven Mediums an Berechtigung gewinnt (vgl. [123]).

Da die SHENG-Theorie eine Vereinigung aus Theorien des effektiven und denen mit der Lorentz-Feldkorrektur darstellt, müßte sie nach der bisherigen Diskussion gute Ergebnisse für kleinere und mittlere Füllfaktoren liefern. Im großen und ganzen trifft dies auch zu (vgl. [34]). Ihr Vorzug ist, daß für die relativ beste Anpassung an die experimentellen Daten nur eine geringe Variation der Teilchenform nötig war. Demnach käme der Ansatz prinzipiell auch ohne freie Parameter aus.

6.5. Optimierung der Tandems für die solare Anwendung

Die selektive Beschichtung muß so ausgelegt werden, daß α_{solar} möglichst groß und der Emissionsgrad im Bereich $\lambda > 2,0 \mu\text{m}$ möglichst klein wird. Um dies zu erreichen, können der Füllfaktor f und die Cermet-Dicke d_s variiert werden. Beide erwähnten Ziele stehen in Konkurrenz zueinander, da z. B. eine Vergrößerung von d_s zur Verlängerung der Absorptionsstrecke für solare Strahlung auch die Wirkung hat, Absorptionsbanden der SiO_2 -Matrix im IR zu verstärken. Dadurch wird der Emissionsgrad angehoben. Auswirkungen von Schichtdickeninterferenzen kommen dazu und machen die Situation komplizierter.

Der ermittelte Brechungsindex $\tilde{n}_{\text{Ce}}$ weicht z. T. weit vom Brechungsindex des Vakuums ($n_{\text{vak}} = 1$) ab. Das macht sich im Wellenlängenbereich der solaren Strahlung störend bemerkbar, da dann ein Teil der Strahlungsleistung bereits an der obersten Grenzschicht reflektiert wird und verlorengeht. Deswegen ist es sinnvoll, die Auswirkung einer Vergütungsschicht über dem Cermet zu untersuchen.

6.5.1. Vergütung der Cermet – Schicht

Die Vergütung transparenter Materialien zur Verminderung der Reflexion ist z. B. in BORN/WOLF ([19] S.63ff) beschrieben. Die Bedingung, daß p für eine Wellenlänge λ gleich 0 werden soll, führt bei senkrechtem Lichteinfall zu den beiden Forderungen :

$$\begin{aligned}d_V &= n_V \cdot \lambda_V / 4 \quad \text{und} \\ n_V &= (n_1 \cdot n_2)^{1/2}\end{aligned}\tag{6.9}$$

d_V = Dicke der Vergütungsschicht,

λ_V = Vakuum-Wellenlänge, für die vergütet wird,

n_V = Brechungsindex der Vergütungsschicht,

n_1, n_2 = Brechungsindex der aneinandergrenzenden Medien.

hat, wie in unserem Fall, die zu vergütende Schicht einen komplexen Brechungsindex, dann ist die Situation weniger einfach, weil in der Vergütungsschicht die Phase um einen anderen Betrag als 90° gedreht werden muß. Hier ist es am besten, numerisch mit Hilfe eines Ansatzes nach Gleichung 6.5 das Minimum in ρ durch Variation von d_V zu suchen. Der Wert von ρ wird i. a. nicht 0, aber kleiner als ohne Vergütungsschicht sein. Wünschenswert wäre eine Verringerung des Reflexionsgrades für den ganzen solaren Strahlungsbereich. Das ist aber mit einer einzigen Vergütungsschicht nicht möglich. Daher wurde als Wellenlänge λ_V diejenige der maximalen solaren Strahlungsleistung bei $0,55 \mu\text{m}$ gewählt. Weil das Aufbringen der Vergütungsschicht die Herstellung der Tandems nicht komplizierter machen sollte, wurde als Material SiO_2 gewählt. Somit war n_V vorgegeben. Es blieb die Freiheit, für welchen Winkel vergütet werden soll. Die Festlegung von Θ_1 hängt von den Einsatzbedingungen des Absorbers ab. Für einen zweiachsig nachgeführten Kollektor wird man $\Theta_1 = 0^\circ$ wählen, für einen feststehenden ein Θ_1 , das nach dem Jahresgang der Sonne gewichtet wurde. Bekommt der Kollektor hauptsächlich diffuse Strahlung, dann muß ein Θ_1 errechnet werden, das über den Strahlungsfluß aus dem Halbraum gemittelt wurde. Da es zunächst darauf ankommt, das Prinzip zu demonstrieren, wurde $\Theta_1 = 0^\circ$ bestimmt. Die Probe wurde beim kleinsten einstellbaren Winkel $\Theta_1 = 22^\circ$ vermessen. Die Tabelle 16 zeigt die Abhängigkeit der Dicke d_V für die Vergütungsschicht vom Einfallswinkel Θ_1 . Zu erkennen ist, daß mit flacherem Strahlungseinfall die Vergütungsschicht für s- und p-Polarisation verschieden ausfällt. Für eine Auslegung muß daher ein Kompromiß zwischen d_V^S und d_V^P gemacht werden.

Bei einem Tandem, dessen Cermet-Schicht 101 nm dick ist, wurde eine 104 nm dicke SiO_2 -Schicht aufgebracht (s. Abb 45). Während bei einer ähnlichen unvergüteten Schicht (vgl. Abb. 35a) $\rho(\lambda = 550 \text{ nm}) = 0,18$ war, ist nun mit der Vergütung $\rho(\lambda = 550 \text{ nm})$ auf 0,04 gefallen. Der solare Absorptionsgrad hat

Füllfaktor = 38%

$\Theta_1 = 22^\circ$

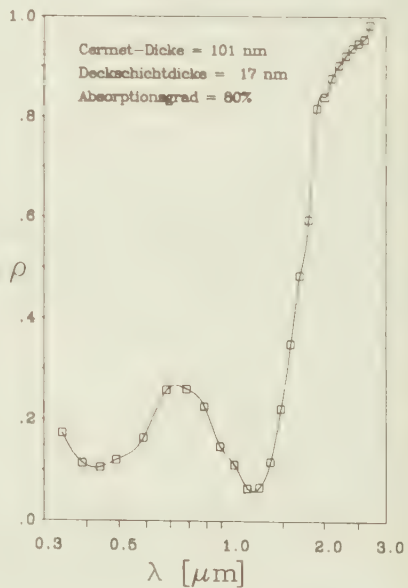
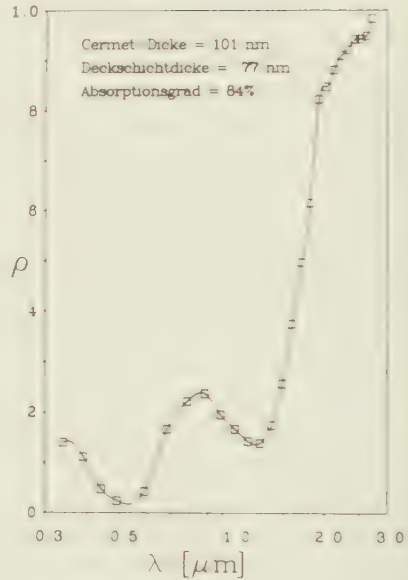
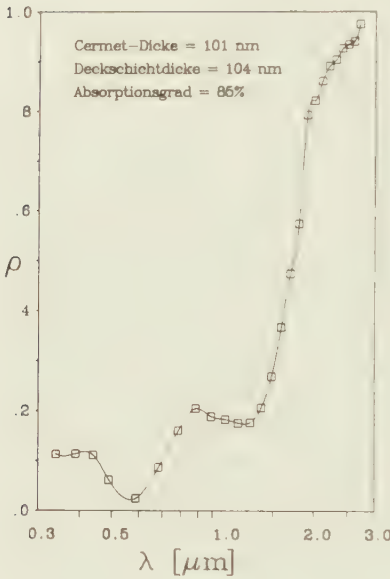


Abbildung 45 : Auswirkung einer Vergütungsschicht

$T = 300 \text{ K}$

Tabelle 16 : Dicke der Vergütungsschicht

$\lambda = 550 \text{ nm}$			
θ_1	$d_S^S \text{ [nm]}$	$d_P^P \text{ [nm]}$	$\rho_{\min}$
0°	103	103	0,036
10°	103	104	0,036
20°	104	105	0,036
30°	109	110	0,046
40°	113	116	0,073
50°	119	124	0,140
60°	125	133	0,281
70°	131	142	0,529
80°	135	150	0,840
89°	136	152	0,956

d_S^S = Dicke der Vergütungsschicht für s-Polarisation,

d_P^P = Dicke der Vergütungsschicht für p-Polarisation,

$\rho_{\min}$ = minimaler Reflexionsgrad für $d_S = d_P$ und unpolarisiertes Licht.

sich von 78% auf 85% erhöht. Mit abnehmendem d_V verschiebt sich das Minimum zu kürzeren Wellenlängen, da für die größeren Wellenlängen die Phasendrehung in der dünneren Schicht nicht mehr ausreicht.

6.5.2. Einfluß des Füllfaktors und der Schichtdicke

Wenn selektive Beschichtungen miteinander verglichen werden sollen, so wäre es vorteilhaft, über eine Größe zu verfügen, welche die Güte einer selektiven Schicht charakterisiert. Als Maß für die Güte einer selektiven Schicht wird häufig der Quotient $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ ("Gütefaktor") angegeben (s. z. B. [75], [32]). Die konvertierte Strahlungsleistung ist dem Absorptionsgrad α_{solar} proportional :

$$Q = \alpha_{\text{solar}} \cdot E \quad (6.10)$$

Q = Wärmeleistung pro bestrahlter Fläche,

E = solare Bestrahlungsstärke an der Absorberschicht.

Der Abstrahlungsverlust Φ_V der Schicht ist :

$$\Phi_V = \bar{\epsilon}(T_A) \cdot \sigma \cdot T_A^4 \quad (6.11)$$

Φ_V = Abstrahlungsleistung der Schicht,

$\sigma = 5,67032 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$,

T_A = Absorbertemperatur.

Der Quotient $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ hängt außer vom Verlauf der spektralen Bestrahlungsstärke von der Absorbertemperatur T_A ab. Somit ist es wichtig, bei welcher Temperatur der Absorber betrieben wird. Für eine Absorberschicht soll der energetische Wirkungsgrad η bei einer bestimmten Temperatur T_A oder der exergetische Wirkungsgrad η_{ex} maximal werden. Um zu verstehen, wie sich der Gütefaktor $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ verhält, wenn η bzw. η_{ex} maximal sind, werden die Verhältnisse bei einer idealen Schicht untersucht. Die ideale Absorberschicht wird beschrieben durch einen Verlauf $\alpha(\lambda)$, wie er in der Abbildung 1 dargestellt ist. Die Kurve $\alpha(\lambda)$ hat eine scharfe Kante bei λ_C . Der Absorptionsgrad α ist 1 für $\lambda < \lambda_C$ und 0 für $\lambda > \lambda_C$.

Die Temperatur T_A , welche ein Absorber erreicht, hängt von den Betriebsbedingungen ab. Werden die Wärmeleitungsverluste vernachlässigt, dann wird T_A von der Bestrahlungsstärke E und der entnommenen Nutzleistung Q_N bestimmt. Die Absorbertemperatur liegt, wenn der Wert von E konstant ist, je nach der Größe der Nutzleistung, zwischen der Umgebungstemperatur T_a und der Leerlauftemperatur $T_{A,\text{max}}$. Die Leerlauftemperatur nimmt der

Absorber für $Q_N = 0$ an. Der exergetische Wirkungsgrad η_{ex}

$$\eta_{ex} = (1 - T_a/T_A) \cdot \eta \quad (6.12)$$

T_a = Umgebungstemperatur,

T_A = Absorbertemperatur,

η = energetischer Wirkungsgrad (s. 3.4.),

hat zwischen diesen Intervallgrenzen ein Maximum (s. Kap. 8) bei $T_{A,ex}$. Es wird die Annahme gemacht, daß sich der Absorber im

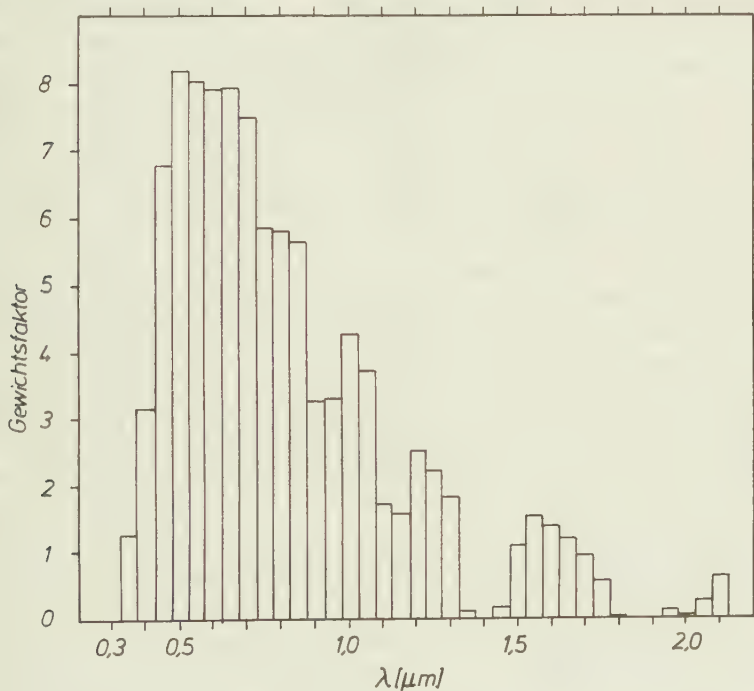


Abbildung 46 : AM2-Spektrum für $E = 755 \text{ Wm}^{-2}$

Der Ordinatenabschnitt stellt den Gewichtungsfaktor für ein Wellenlängenintervall dar. Die Summe der Gewichtungsfaktoren ist 100.

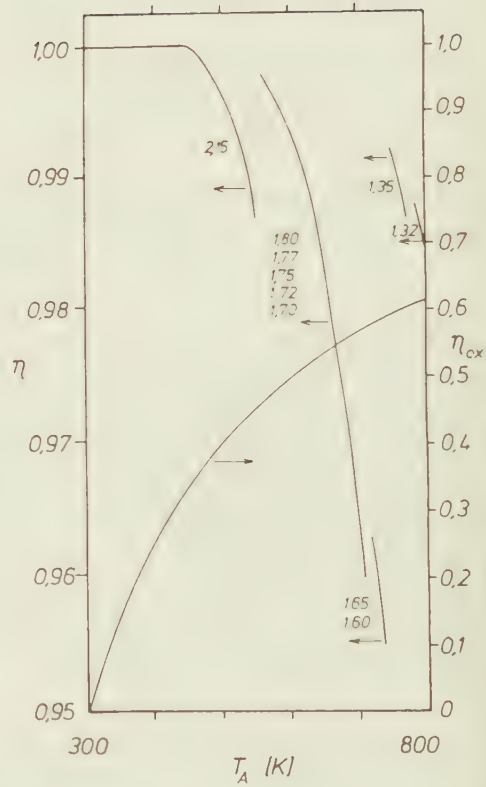
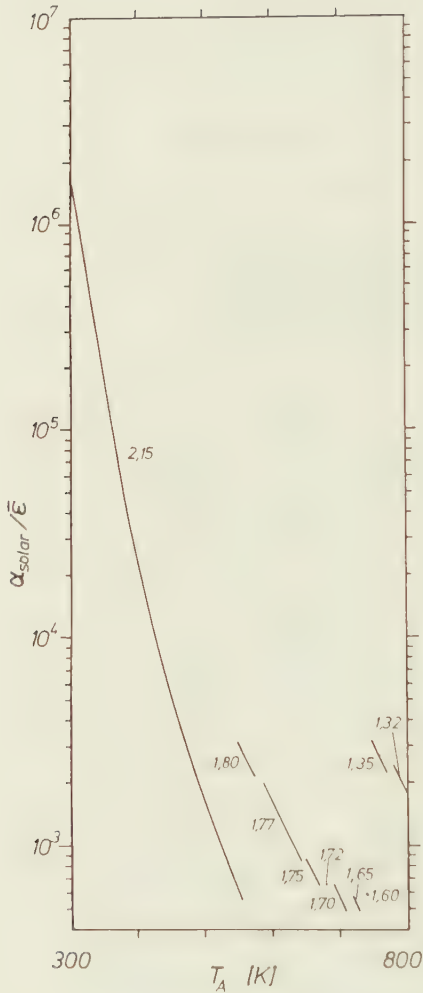


Abbildung 47 : $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$, η und η_{ex} für eine ideale Absorberschicht

Die Bestrahlungsstärke ist 755 Wm^{-2} (AM2). Bei den Kurven steht der Wert von λ_C in μm .

Vakuum befinde : Wärmeleitung und Konvektion sind dadurch unterbunden. Der Absorber sei auf der nicht bestrahlten Rückseite ideal abgeschirmt. In diesem Fall bleibt außer Reflexion nur der Verlust aus der thermischen Abstrahlung von der optisch selektiven Fläche übrig. Die Bestrahlung erfolgt senkrecht mit einer Bestrahlungsstärke $E = 755 \text{ W/m}^2$ nach AM2 [75]. In der Abbildung 46 ist das AM2-Spektrum als Histogramm aufgetragen. Bei jeweils fester Temperatur T_A wurde λ_C variiert und $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ für die ideale Schicht so berechnet, daß der Wirkungsgrad η maximal wird. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 47.

Die Werte von $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ sind nach dieser Berechnung sehr hoch, weil $\bar{\epsilon}$ der idealen Schicht klein und die Betriebstemperatur T_A des Absorbers niedrig im Vergleich zur Sonnentemperatur ist. Die beiden großen Unstetigkeiten in $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ und η bei $T_A = 450 \text{ K}$ und 740 K sind eine Folge davon, daß die spektrale Bestrahlungsstärke bei $\lambda = 1,3 \text{ }\mu\text{m}$ und $1,85 \text{ }\mu\text{m}$ (s. Abb. 46) verschwindet. Dadurch ändert sich λ_C sprunghaft von $2,15 \text{ }\mu\text{m}$ auf $1,80 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. von $1,60 \text{ }\mu\text{m}$ auf $1,35 \text{ }\mu\text{m}$. Die kleinen Unstetigkeiten werden durch die notwendige Diskretisierung des Variationsbereiches der Parameter für die numerische Rechnung verursacht. Der Wirkungsgrad η schwankt im dargestellten Temperaturbereich um weniger als 5 %. Daher wird der streng monoton steigende Verlauf von η_{ex} fast nur durch den Faktor $(1-T_A/T_A)$ bestimmt.

Bei einer realen Absorberschicht ist der Abstrahlungsverlust wesentlich größer. Die Bestimmung von $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ unter der Bedingung, daß η maximal wird, wurde auch durchgeführt für eine Schicht mit $\alpha(\lambda < \lambda_C) = 0,78$ und $\alpha(\lambda > \lambda_C) = 0,054$ ($T_A = 300 \text{ K}$). Diese Daten entsprechen, bis auf die steile Kante, einem Cu-Reflektor, der mit einer 70 nm dicken Cermet-Schicht ($f = 0,29$) versehen ist. Der Wert $\alpha(\lambda > \lambda_C)$ wurde temperaturabhängig gerechnet, indem der gleiche Temperatureinfluß wie bei Cu (s. unten) angenommen wurde. Der Verlauf von $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$, η und η_{ex} wird in der Abbildung 48 gezeigt.

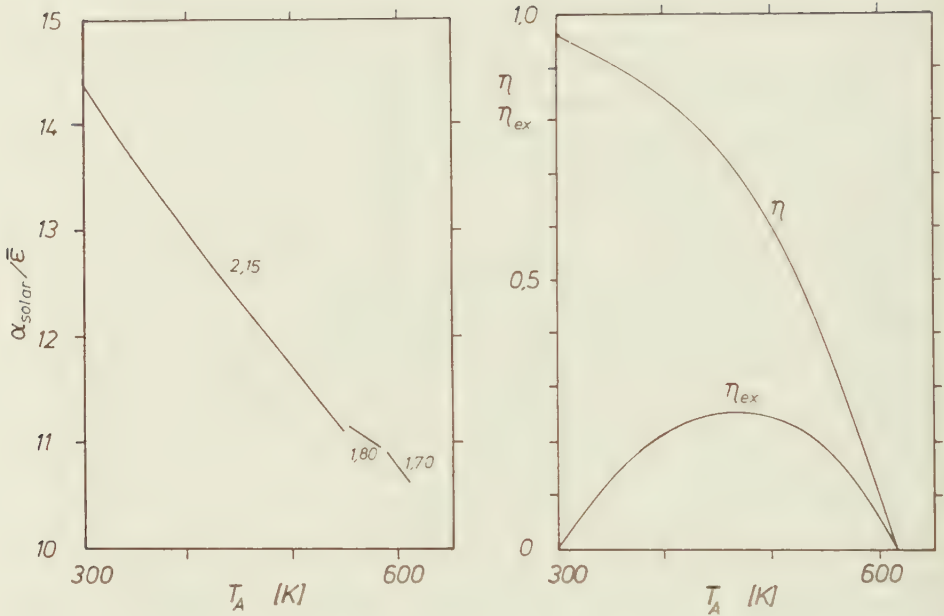


Abbildung 48 : $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$, η und η_{ex} für eine reale Absorberschicht

Bestrahlung mit 755 Wm^{-2} nach AM2 ($\alpha(\lambda < \lambda_C) = 0,78$ und $\alpha(\lambda > \lambda_C) = 0,054$). Bei der Kurve $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ steht λ_C in μm .

$\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ ist hier (s. Abb. 48) wesentlich kleiner als bei der idealen Absorberschicht, weil $\bar{\epsilon}$ größer ist. Deutlich wird auch, daß $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ verschiedene Werte annimmt, je nachdem, ob η bei einer bestimmten Temperatur oder η_{ex} bei $T_{A,\text{ex}}$ möglichst groß werden soll.

Der Nachteil der Größe $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ ist, daß sie außer von der spektralen Bestrahlungsstärke von T_A abhängt. Die ausschließliche Angabe von $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ genügt nicht zur Kennzeichnung der Schichtgüte. So können zwei Schichten mit gleichem $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ bei unterschiedlichen $T_{A,\text{ex}}$ (s. Tabelle 17 f = 0,29 und f = 0,39)

verschiedene Wirkungsgrade $\eta_{ex,max}$ haben. Es ist zu prüfen, ob dieser Temperatureinfluß eliminiert oder ein anderer Gütefaktor definiert werden kann, der unabhängig von T_A ist. Die Möglichkeiten sind :

- Der Quotient $Q_S \equiv (\alpha_{solar}/\bar{\epsilon})/(\alpha_{solar}/\bar{\epsilon})_{ideal}$ wird gebildet für die Temperatur $T_{A,ex}$ der realen Schicht. Die definierte Größe ist temperaturabhängig, weil $T_{A,ex}$ für verschiedene Schichten nicht gleich ist.
- Der Wert $\eta_{ex,max}$ wird angegeben. Dieser wird aber für unterschiedliche Schichten bei verschiedenen Temperaturen erreicht.
- Durch Angabe der Leerlauftemperatur $T_{A,max}$ bei festgelegter spektraler Bestrahlungsstärke wird das Problem der Temperaturabhängigkeit umgangen, doch hat diese Größe kaum praktische Bedeutung, da bei $T_{A,max}$ keine Nutzleistung Q_N entnommen werden kann.

Die Aufzählung zeigt, daß die Schichtgüte nicht von einer einzigen Größe beschrieben werden kann. Wenn einer Schicht ein Gütefaktor zugeordnet wird, dann ist dieser eine Funktion der Betriebstemperatur. In der Tabelle 17 sind zum Vergleich $\eta_{ex,max}$, $\alpha_{solar}/\bar{\epsilon}$ bei $T_{A,ex}$, $T_{A,max}$ und Q_S aufgeführt.

Um eine Temperatur festzulegen, für welche die Absorberschicht optimiert werden sollte, wurde $T_{A,ex}$ zum Ziel genommen und versucht, η_{ex} maximal zu machen. Die selektive Schicht kann auch für andere Betriebstemperaturen optimiert werden, wenn die Einsatzbedingungen dies fordern. Dabei kann sich die Lage von λ_C ändern (s. z. B. Abb. 48). Es wurde, wieder unter der Annahme, daß Wärmeleitung und Konvektion unterbunden sind, die Leistungsbilanz der Absorberschicht erstellt. Die Leistungsaufnahme kann auf zweierlei Weise berechnet werden :

- Zu bestimmten Füllfaktoren und Schichtdicken ist α_{solar} bereits aus den Experimenten gegeben. Aus der Bestrahlungsstärke kann sofort die Energieaufnahme berechnet werden.
- Mit der Gleichung (6.5) kann α_{solar} aus $\tilde{n}_{Ce}$ zu grundsätzlich beliebigen Cermet-Dicken berechnet werden. Diese

Methode erlaubt es auch, die Auswirkung einer Vergütungsschicht zu untersuchen.

Der Absorptionsgrad α_{solar} wird für $T = 300 \text{ K}$ genommen, da bei dieser Temperatur die optischen Konstanten des Cermets bestimmt worden sind (s. 6.4).

Die Bestimmung des Energieverlustes durch thermische Emission erfordert mehrere Schritte :

- Mit Hilfe der BR-Theorie, die für große λ gute Werte liefert, wird $\tilde{n}_{\text{Ce}}$ ermittelt.
- Zusammen mit Literaturdaten für $\tilde{n}_{\text{Cu}}$ ([64], [110], [118]) und $\tilde{n}_{\text{SiO}_2}$ ([86], [110]) wird mit (6.5) $\epsilon(\lambda, \theta) = 1 - \rho(\lambda, \theta)$ errechnet. Da Werte für $\tilde{n}_{\text{Cu}}$ über $10 \mu\text{m}$ unsicher sind, wurden diese so angepaßt, daß sich bei Faltung mit der Planck-Verteilung der experimentelle senkrechte Emissionsgrad gemäß [110] ergibt.
- Die IR-Strahlung wird in den gesamten Halbraum abgegeben. Der winkelabhängige Emissionsgrad $\epsilon(\lambda, \theta)$ wurde im vorhergehenden Schritt ermittelt. $\epsilon(\lambda, \theta)$ wird nun zu $\hat{\epsilon}(\lambda)$ gewichtet.
- Da die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten nicht unmittelbar bekannt ist, wird als Näherung für $\hat{\epsilon}(\lambda)$ die Temperaturabhängigkeit von ϵ_{Metall} angenommen. Dazu gibt es Messungen, die einen durchschnittlichen Wert von $\Delta\epsilon_{\text{Cu}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ergeben ([110] S.142).
- Die Abstrahlung wird durch eine Faltung von $\hat{\epsilon}(\lambda)$ und der Planck'schen Strahldichte berechnet ($\hat{\epsilon}(\lambda) \rightarrow \bar{\epsilon}$). Dabei werden die Integrationsgrenzen so gewählt, daß 99 % des Energieflusses erfaßt werden ([110] S.18a).

Aus Energieaufnahme und -verlust wird zu verschiedenen Cermet-Dicken d_{g} (Variation von α_{solar} und $\bar{\epsilon}$) und Temperaturen T_{A} der Wirkungsgrad η_{ex} berechnet. Jene Dicke, für die η_{ex} am größten ist, wird als optimal bezeichnet.

Zunächst wird der Emissionsgrad $\bar{\epsilon}(T_{\text{A}})$ untersucht. Im IR weist das Spektrum von SiO_2 Absorptionsbanden auf. Der Energieverlust durch thermische Abstrahlung kann nach dem oben beschriebenen Vorgehen für eine reine SiO_2 -Schicht auf dem Cu-Re-

elektor gerechnet werden. Danach wird der Emissionsgrad bei zunehmender Schichtdicke größer, weil die Absorption in der SiO_2 -Schicht stärker wird. Die IR-Absorption einer Cermet-Schicht nimmt bis zu einem Füllfaktor von ca. 50 % zu. Erst bei noch höheren Füllfaktoren gleicht sich das Verhalten des Cermet demjenigen der dann überwiegenden Metallkomponente an. Dadurch wird der Emissionsgrad niedriger, doch α_{solar} nimmt ebenfalls ab. Die folgende Abbildung 49 zeigt den berechneten Verlauf des hemisphärischen Emissionsgrades für zwei Cermet mit verschiedenen Füllfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur.

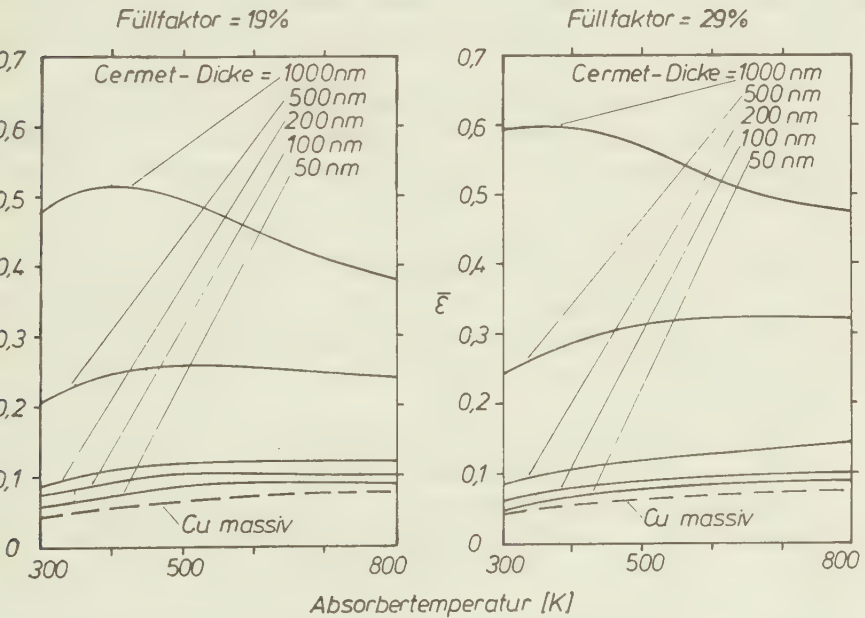


Abbildung 49 : Berechneter hemisphärischer Emissionsgrad

Für beide Füllfaktoren nimmt wie erwartet, $\bar{\epsilon}$ mit der Schichtdicke zu. Für $d_g = 50 \text{ nm}$, 100 nm und 200 nm wächst $\bar{\epsilon}$ mit steigender Temperatur. Der Verlauf mit der Temperatur ist nicht linear, weil durch die Faltung mit der Planck-Verteilung der

Emissionsgrad der Absorptionsbanden temperaturabhängig gewichtet wird. Werden die Cermet-Dicken größer, überwiegt dieser Effekt und $\bar{\epsilon}(T_A)$ wird bei höheren Temperaturen kleiner. $\bar{\epsilon}$ nimmt auch mit steigendem Füllfaktor ($0 \leq f \leq 0,5$) zu, was auf die verstärkte Absorption des Cermets im IR-Bereich mit wachsendem Metallgehalt zurückzuführen ist. Die solare Absorption α_{solar} steigt, wie aus den experimentellen Spektren ersichtlich (s. 6.3.) ist, mit der Schichtdicke an, erreicht aber in einem bestimmten Dickenbereich (≈ 50 nm bis 100 nm), der vom Füllfaktor abhängt, einen Wert, der sich mit weiter steigender Dicke nicht mehr viel ändert. Hinsichtlich eines großen α_{solar} und eines kleinen $\bar{\epsilon}$ steht also die Dickenabhängigkeit beider Größen in einer Konkurrenz zueinander, die eine Optimierung notwendig macht.

In der folgenden Tabelle sind die optimale Schichtdicke d_S , die Temperatur $T_{A,\text{ex}}$, der Wirkungsgrad $\eta_{\text{ex,max}}$, die Größen $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}(T_{A,\text{ex}})$ und Q_S sowie die Leerlauftemperatur $T_{A,\text{max}}$ aufgeführt.

Tabelle 17 : Optimierte Schichtdicken

f	d_S [nm]	$\eta_{\text{ex,max}}$	$T_{A,\text{ex}}$ [K]	$\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$	$T_{A,\text{max}}$ [K]	Q_S [10^{-4}]
0,09	110	0,046	390	4,0	475	1,3
0,19	90	0,104	425	6,9	525	7,3
0,29	70	0,188	460	11,0	610	30,0
0,39	41	0,170	450	11,0	590	23,2
0,48	60	0,107	415	7,2	515	5,5

d_S = Cermet-Dicke, die so gewählt wurde, daß η_{ex} maximal wird,

$\eta_{\text{ex,max}}$ = maximaler exergetischer Wirkungsgrad,

$T_{A,\text{ex}}$ = Temperatur, bei der $\eta_{\text{ex,max}}$ erreicht wird,

$\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ = Gütefaktor, für $T_A = T_{A,\text{ex}}$,

$T_{A,\text{max}}$ = Leerlauftemperatur,

Q_S = $(\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon})/(\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon})_{\text{ideal}}$

Vergleicht man die Werte von $(\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon})$, Q_S , η_{ex} und $T_{A,\text{max}}$ miteinander, so ist ersichtlich, daß Q_S eine gute charakterisierende Größe für die Güte einer Schicht ist. Während $(\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon})$ für die Cermets $f = 0,29$ und $0,39$ gleich ausfällt, ist Q_S für $f = 0,29$ deutlich höher, weil in Q_S berücksichtigt wird, daß η_{ex} bei einer höheren Temperatur $T_{A,\text{ex}}$ erreicht wird. Q_S als Wahl für den Gütefaktor hat den Vorteil, sehr empfindlich auf das Verhalten der selektiven Schicht zu sein. Der günstigste Füllfaktor liegt demnach bei $f = 0,3$. Für die optimierten Schichtdicken wurde probiert, ob eine Vergütung des Tandems bei $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ die Güte verbessert. Es werden nochmals $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ und Q_S gegenübergestellt (s. Tab. 18).

Tabelle 18 : $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ vergüteter Schichten

f	d [nm]	d_V [nm]	$(\alpha/\bar{\epsilon})_1$	$(\alpha/\bar{\epsilon})_2$	$(Q_S)_1$	$(Q_S)_2$
0,09	110	121	4,0	3,0	1,3	0,5
0,19	90	116	6,9	6,0	7,3	3,8
0,29	70	118	11,0	8,9	30,0	7,8
0,39	41	120	11,0	9,5	23,2	8,3
0,48	60	153	7,2	6,0	5,5	2,7

d_V = Dicke der Vergütungsschicht aus SiO_2

$(\alpha/\bar{\epsilon})_1$ = $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ ohne Vergütung,

$(\alpha/\bar{\epsilon})_2$ = $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$ mit Vergütung,

$(Q_S)_1$ = Q_S ohne Vergütung,

$(Q_S)_2$ = Q_S mit Vergütung.

Die Vergütungsschicht verbessert die Schichtgüte nicht. Die Ursache liegt darin, daß sie relativ dick ausfällt und damit die Emission im IR verstärkt. Die Vergütung macht sich in Q_S deutlicher bemerkbar als in $\alpha_{\text{solar}}/\bar{\epsilon}$. Das spricht wiederum für Q_S als Gütefaktor. Es ist also sinnvoll, das Tandem nicht mit SiO_2 zu vergüten und nur eine dünne Schutzschicht von einigen nm Dicke aufzubringen.

7. Temperaturbeständigkeit der optischen Eigenschaften

Die hergestellten selektiven Schichten müssen im praktischen Einsatz bei Solarabsorbern die Betriebstemperaturen über lange und die noch höhere Leerlauftemperatur über kürzere Zeit ertragen können, ohne ihre optisch selektiven Eigenschaften zu verschlechtern. Eine Verringerung der Selektivität wird Degradation genannt. Die Vorgänge, die im Cermet, getrieben von der erhöhten Temperatur, ablaufen können, sind chemische oder physikalische Änderungen. Eine chemische Änderung bedeutet, daß die reinen Komponenten miteinander oder mit Elementen der Umgebung reagieren, und sich so auch ihre optischen Konstanten ändern. Physikalische Vorgänge können zu einer Änderung der Komponentenverteilung und der Teilchengröße durch Diffusion, Entmischung der Komponenten oder Lösung weiterer Elemente aus der Umgebung führen. Die Folge davon ist eine Veränderung der streuenden und absorbierenden Struktur.

Zur Untersuchung der erwähnten Erscheinungen wurden die Raster-Elektronenmikroskopie und die Auger-Tiefenprofilanalyse eingesetzt. Die Raster-Elektronenmikroskopie liefert Bilder der Struktur und der Teilchengröße. Bei der Auger-Tiefenprofilanalyse erhält man Auskunft über die Elementverteilung und auch über die chemische Umgebung, wenn ein Valenzband am Auger-Übergang beteiligt ist.

7.1. Die Methode der Auger – Tiefenprofilanalyse

Um die elementare Zusammensetzung dünner Schichten zu untersuchen, gibt es eine Reihe von Methoden (s. [83] S.5ff). Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) liefert Informationen aus einer 0,4 bis 2,5 nm dicken Oberflächenschicht für Elemente mit einer Ordnungszahl von mindestens 3. Die laterale Auflösung beträgt einige μm und die Nachweisgrenze der Atomkonzentration eines Element im günstigsten Fall 10^{-3} (s. [83] S.9). Die Auger-Übergänge werden in der zu untersuchenden Schicht durch

einen Primärelektronenstrahl von 3 keV angeregt. Die austretenden Sekundärelektronen werden in einem Zylinderanalysator (CMA = "cylindrical mirror analyzer", s. [33]) nach ihrer Energie von 0 eV bis maximal 1500 eV ausgesondert. Mit der Lock-in-Technik wird die Elektronenausbeute $N_e(E_e)$ in Abhängigkeit von der Energie E_e gemessen. Aufgetragen wird die Ableitung $dN_e(E_e)/dE_e$. Die Auger-Übergänge heben sich dann als Maxima deutlich vom Untergrund ab. Ermittelt wird die Höhe der Maxima (PHA = "peak height analysis"), die ein Maß für die Konzentration des Elements im Detektionsvolumen ist, zu dem der Auger-Übergang gehört. Der gemessene Strom I_A ist ([83] S.42) :

$$I_A = g \cdot \int_0^{\infty} n_A(z') \cdot \exp\left(-\frac{z'}{\lambda \cos \Theta}\right) dz' \quad (7.1)$$

g = Proportionalitätsfaktor, $[g] = \text{Am}^3$,
 $n_A(z')$ = Atomkonzentration von A, $[n_A] = \text{m}^{-3}$,
 z' = Ausdringtiefe,
 Θ = Austrittswinkel,
 λ = inelastische freie Weglänge des Auger-Elektrons.

Die absolute Bestimmung der Atomkonzentration ist schwierig, weil g von der Konzentration sämtlicher anderer Elemente in der Probe abhängt ("Matrixeffekt", s.[47], [90]). Die genaue Berechnung von g ist kaum möglich, so daß g nur mit einer Reihe verschiedener Standardproben von bekannter Zusammensetzung ermittelt werden kann. Mit wesentlich geringerem Aufwand läßt sich aber die relative Änderung der Elementkonzentration mit der Analysentiefe verfolgen.

Bei der AES kann wegen der kaum veränderbaren Austrittstiefe der Elektronen im Festkörper das Detektionsvolumen und damit die Analysentiefe nicht frei gewählt werden. Daher wird durch Ionenätzen (s.3.4.) die Probe in dünnen Schichten von ca. 10 nm Dicke abgetragen. AES und Ionenätzen werden nacheinander und wiederholt durchgeführt, bis der Cu-Reflektor erreicht ist. Die

Verwendung der Quarz-Schichtdickenmeßtechnik liefert eine genaue Tiefenkalibrierung (s.3.4.3.). Die Einwirkung des Ionenstrahls auf die Probe führt zur Bildung der "altered layer" (AL) durch "preferential sputtering" (s. 3.4.1.). Dabei hängt es von der Ionenart und -energie sowie der Probenzusammensetzung ab, nach welcher Abtragedicke das stationäre Gleichgewicht zwischen der AL und dem Probenvolumen erreicht wird. Die Ausbildung des stationären Gleichgewichts konnte an den ungetemperten Proben gut beobachtet werden. In der Abbildung 50 ist dieser Vorgang für Cermets mit verschiedenem Füllfaktor dargestellt. Aufgetragen ist das Verhältnis des Sauerstoffsignalstroms (von SiO_2) zum Kupfersignalstrom über der Analysiertiefe. Wenn die Komponente SiO_2 , welche gegenüber Cu eine sehr viel kleinere Zerstäubungsausbeute hat, in größerer Konzentration in der Probe enthalten ist, dann wird das stationäre Gleichgewicht erst bei größerer Analysiertiefe erreicht. Dies entspricht qualitativ der Abhängigkeit bei binären Legierungen, für welche ein ähnliches Verhalten festgestellt wurde ([83] S.45). Vor allem für dünne Schichten ist die Tiefenauflösung wichtig. Sie hängt von der Oberflächentopographie, von Effekten, die durch den Ionenstrahl hervorgerufen werden (Diffusion, Segregation, Ionenstrahlmischen, "preferential sputtering"), und von instrumentellen Randbedingungen (Genauigkeit der Primärelektronenenergie, Aufbau des Analysators, Geometrie Probe-Analysator) ab ([83] S.51). Die absolute Unschärfe der Tiefenauflösung Δz wird definiert als diejenige Differenz in der Analysiertiefe z , innerhalb der das Signal eines Elements an einer Grenzfläche von 16 % auf 84 % ansteigt oder abfällt. Die Unschärfe Δz nimmt mit z zu. Für reines SiO_2 , das den Hauptbestandteil der vorliegenden Cermets ausmacht, beträgt die relative Unschärfe $\Delta z/z$ für einen Bereich von $z = 2 \text{ nm}$ bis 200 nm zwischen 5 % und 10 % ([83] S.52). Aus dem Signalverlauf an der Grenzfläche zwischen Cermet und Cu-Reflektor wurde Δz zu 7 % für $E_{\text{Ion}} = 0,8 \text{ keV}$ abgeschätzt (s. Abb. 50). Die Unschärfe ist auch eine Funktion der Ionenenergie. Untersuchungen an binären Legierungen haben gezeigt, daß Δz mit der Wurzel aus der Ionenenergie zunimmt

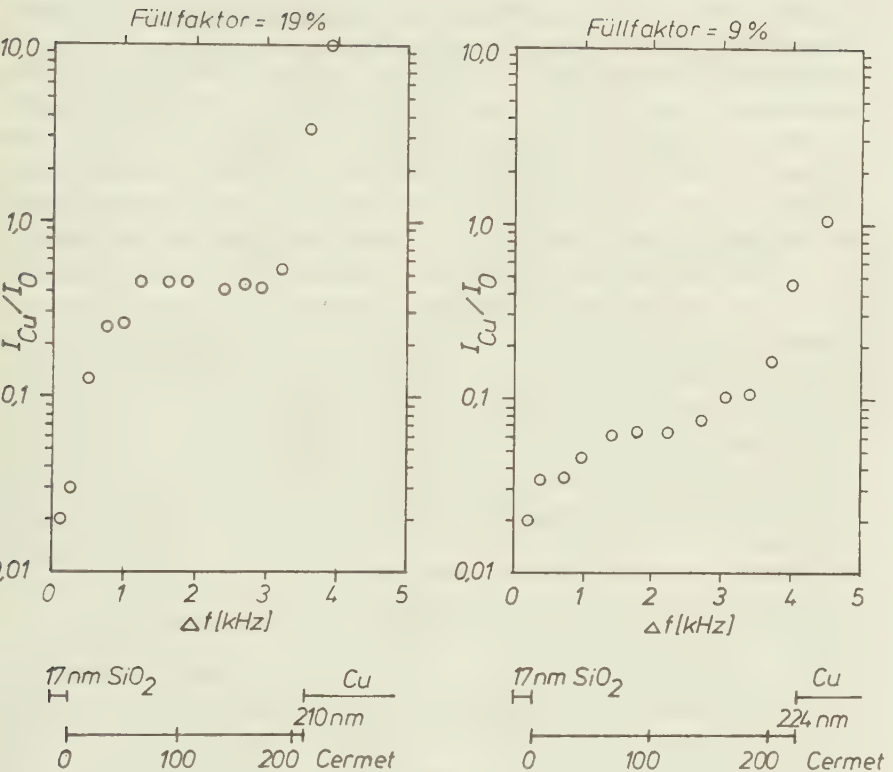


Abbildung 50: Einstellung des Sputtergleichgewichts

I_O = Sauerstoffsignalstrom, I_{Cu} = Kupfersignalstrom, Δf = Frequenzänderung des Quarzsubstrates

[83] S.55). Dies stimmt mit einem Rechenmodell (SLS = "sequential layer sputtering", s. [11]) überein, das von allgemeinen Voraussetzungen ausgeht. Daher müßte das Ergebnis qualitativ auf andere Systeme übertragbar sein. Für eine gute Tiefenauflösung darf demnach die Ionenenergie nicht zu groß sein. Bei höheren Ionenenergien nimmt aber die Zerstäubungsausbeute zu, was ein schnelleres Abtragen der Schicht erlaubt. Deswegen mußte eine Ionenenergie E_{Ion} gesucht werden, welche zu einem

ausgewogenem Verhältnis zwischen Tiefenauflösung und Abtragegeschwindigkeit führt.

Messungen an reinen Cu-Schichten zeigten, daß die Zerstäubungsausbeute von Cu beim Beschuß mit Ar-Ionen für E_{Ion} zwischen 0,5 keV und 3,0 keV linear zunimmt ([39], vgl. [119]). Die Ergebnisse, die an Cu-Schichten erhalten wurden, wurden auch benutzt, um die Zuverlässigkeit der Methode für die Bestimmung der Zerstäubungsausbeute und der Abtragedicke zu überprüfen. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit Literaturdaten überein [39]. Die gemessenen Zerstäubungsausbeuten Y von Cu liegen zwischen $Y = 2,5$ für $E_{\text{Ion}} = 0,5$ keV und $Y = 9,5$ für $E_{\text{Ion}} = 3,0$ keV bei senkrechtem Ioneneinfall. Dagegen sind die Zerstäubungsausbeuten von SiO_2 wesentlich kleiner. Sie reichen von $Y = 0,13$ Molekülen/ Ar-Ion bei $E_{\text{Ion}} = 1$ keV ([65] S.305) bis $Y = 0,5$ bei $E_{\text{Ion}} = 3$ keV [26]. Die Zerstäubungsausbeuten der reinen Komponenten sind nicht einfach auf eine gemischte Probe übertragbar, doch war zu erwarten, daß sich aufgrund der unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten eine starke Konzentrationsverschiebung in der AL gegenüber dem Probenvolumen einstellt.

Die Zerstäubungsausbeuten von Cu und SiO_2 hängen vom Beschußwinkel Γ zwischen dem Ionenstrahl und der Probennormalen ab. Es wurde daher überprüft, ob die unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten durch Variation von Γ angeglichen werden können. Y_{Cu} steigt mit zunehmendem Winkel Γ an, erreicht bei Γ_{max} ein Maximum und fällt für $\Gamma \rightarrow 90^\circ$ wieder ab. Auf den Kurvenverlauf $Y_{\text{Cu}}(\Gamma)$ wirkt sich die Größe der Ionenenergie aus [39]. Γ_{max} liegt für $E_{\text{Ion}} = 0,5$ keV und 1 keV bei 65° , für $E_{\text{Ion}} = 2$ keV bei 80° . $Y_{\text{Cu}}(\Gamma_{\text{max}})/Y_{\text{Cu}}(\Gamma=0^\circ)$ liegt zwischen 1,25 und 2,25. Wenn SiO_2 mit 1,05 keV Ar-Ionen zerstäubt wird, dann ist $\Gamma_{\text{max}} = 65^\circ$ und $Y_{\text{SiO}_2}(\Gamma_{\text{max}})/Y_{\text{SiO}_2}(\Gamma=0^\circ) = 4,6$ [119]. Ein Vergleich der SiO_2 - und Cu-Daten erweist, daß durch Variation von Γ keine weitgehende Angleichung der Zerstäubungsausbeuten erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurde das Zerstäuben bei $\Gamma = 0^\circ$ durchgeführt, was den Aufwand beim Justieren der Blende klein hält. Um eine gute Tiefenauflösung zu erzielen, wurde $E_{\text{Ion}} = 0,8$ keV gewählt.

Die im Cermet enthaltenen Elemente Si und O (von SiO_2) sowie Cu haben ihre Auger-Hauptlinien bei folgenden Energien [27] :

Tabelle 19 : Auger-Hauptlinien

	Element	Energie [eV] Übergang
O	503	KL_2L_2
Si	92	$\text{L}_3\text{M}_1\text{M}_{2,3}$
Si	1619	KL_2L_2
Cu	920	$\text{L}_2\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$

Die Si(92eV)-Linie ist abhängig von der chemischen Umgebung des Si-atoms und bei einer Verbindung mit Sauerstoff nur schwach ausgeprägt [7]. Hingegen ist die Si(1619eV)-Linie mit dem verwendeten CMA mit zunehmendem Cu-Gehalt der Probe schwerer detektierbar. Deswegen wurde untersucht, ob das apparativ gut erfassbare O(503eV)-Signal als relatives Maß des SiO_2 -Gehaltes benutzt werden kann.

AES-Analysen an reinem SiO_2 zeigen ein gleichbleibendes Intensitätsverhältnis von Si(1619eV) zu O(503eV) über die gesamte Tiefe ([83] S.95). K. S.KIM et al. haben die stöchiometrische Zusammensetzung von 26 verschiedenen Oxiden nach Ar^+ -Ionenbeschuss bis maximal $E_{\text{Ion}} = 1 \text{ keV}$ untersucht [58]. Die Ergebnisse wurden von ihnen mit der freien Bildungsenthalpie $-\Delta G_F^0$ in Verbindung gebracht. Oberhalb von 494 kJ/mol ($-\Delta G_F^0$ für WO_2) stellten sie keine Änderung der Stöchiometrie der Oxide fest. Diese Erkenntnis stimmt mit einem Modell überein, das ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem Oxid und den Elementen im Beschussgebiet annimmt. Im Beschussgebiet liegt danach ein dichtes Plasma vor, dem eine Temperatur zugeordnet wird. Aus der Temperatur wird die Lage des Gleichgewichts berechnet. Eine Zersetzung der SiO_2 -Schicht unter Ionenbeschuss mit 0,8 keV ist auszuschließen, da mit 805 kJ/mol die freie Bildungsenthalpie hoch und damit über der Grenze von 494 kJ/mol liegt, unter der Zersetzung eintreten kann [58].

Messungen an einem Cu-SiO₂-Cermet, dessen Metallgehalt so groß war, daß die Si(1619eV)-Linie noch gut detektiert werden

konnte, ergaben ein konstantes Verhältnis von O(503eV) zu Si(1619eV) über die Probendicke mit einem Wert von $16,3 \pm 0,9$. In den AES-Spektren trat deutlich eine Linie bei ca. 75 eV, die ein Kennzeichen von oxidiertem Si (SiO und SiO_2) ist [7]. Spektrometrische Messungen im IR hatten ergeben, daß im Cermet überwiegend SiO_2 vorliegt (s. 5.). Dagegen war die Si(90eV)-Linie, die gut bei reinem Si zu sehen ist, nicht aufzufinden. Dies spricht gegen eine Zersetzung. Für die Auger-Tiefenprofile wurden deshalb als Maß für den SiO_2 -Gehalt die O(503eV)-Linie und für den Cu-Gehalt die Cu(920eV)-Linie verwendet. Bezieht man bei der Genauigkeitsbetrachtung die apparativen Fehler mit ein, so wird der Fehler in der Bestimmung des relativen Elementanteils auf $\pm 8 \%$ geschätzt.

7.2. Temperuntersuchungen der Cermets

Selektiv beschichtete Kollektorplatinen, die hohe Betriebstemperaturen erreichen, werden zur Unterdrückung des Wärmeverlustes durch Wärmeleitung in evakuierte Behälter, z. B. Glasröhren, eingebaut. Der Restdruck im Vakuum, der zulässig ist, damit die Wärmeleitung im Restgas gegen Abstrahlungsverluste und Leitungsverluste über die Absorberbefestigung vernachlässigt werden kann, hängt von den Gefäßabmessungen ab. Wenn die mittlere freie Weglänge der Gasatom und -moleküle groß gegen die Behälterdimensionen ist, wird die Wärmeleitfähigkeit im Gas druckabhängig (s. z. B. [122] S.366ff). Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit fallendem Druck ab. Dieser Effekt wird bei Wärmeleitungsvakuummeter ausgenutzt. Bei einem Röhrendurchmesser von ca. 10 cm und einem Druck $p < 10^{-5}$ hPa überwiegen die Verluste durch die Aufhängung diejenigen durch Wärmeleitung im Gas ungefähr 100 mal (vgl. 8.2.). Es entspricht also der praktischen Anwendung, die Proben im Vakuum des Analysierrezipienten (s. 3.2.) zu tempern. Die Probe wurde jeweils bis zu einer bestimmten Temperatur aufgeheizt und einige Zeit bei dieser Temperatur belassen. Temperaturen und Zeitspannen sind in den

nachfolgenden Abbildungen angegeben. Vor und nach jedem Behandlungsschritt wurde ein Reflexionsspektrum der Probe aufgenommen. Zu Beginn und nach dem Ende der gesamten Behandlung wurde ein Auger-Tiefenprofil angefertigt.

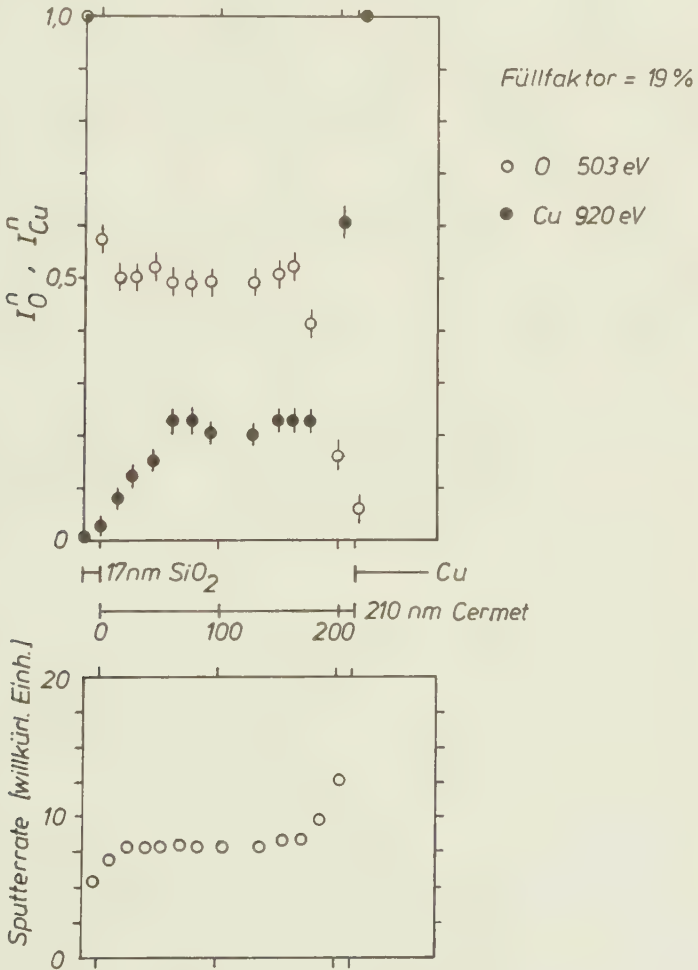


Abbildung 51 : Tiefenprofil einer Tandemschicht

Als Beispiel für ein solches Profil wird dasjenige eines Cermets mit einem Füllfaktor $f = 0,19$ gezeigt. Aufgetragen sind in Abbildung 51a die AES-Signalhöhen von Sauerstoff (für SiO_2) und Kupfer gegen die kalibrierte Abtragedicke (s. 3.4.3.). Normiert wurden die AES-Signale auf den Wert an der Stelle, bei der die entsprechende Komponente rein vorlag. Das ist für SiO_2 die Deckschicht und für Cu der Reflektor. In der Abbildung 51b ist die Abtragerate zu sehen. Das Tandem hat eine 17 nm dicke Deckschicht aus SiO_2 . Deswegen ist zunächst nur das Sauerstoffsignal zu beobachten. Die Abtragerate ist gering, weil die Zerstäubungsausbeute von SiO_2 klein ist (s. 7.1.). Nachdem die SiO_2 -Deckschicht abgetragen worden ist, erhöht sich die Abtragerate, weil das Cermet Cu enthält, das eine wesentlich höhere Zerstäubungsausbeute als SiO_2 hat. Die Abtragerate bleibt konstant, solange das Cermet zerstäubt wird. Während das AES-Sauerstoffsignal schon nach etwa 30 nm Abtragedicke einen konstanten Wert erreicht, wird beim AES-Kupfersignal die Konstanz erst nach ca. 60 nm erhalten. Da nach dem Herstellungsprotokoll des Tandems das Cermet homogen aus Cu und SiO_2 besteht, existieren für beide Komponenten verschiedene Zeitkonstanten, mit denen das Gleichgewicht zwischen der Konzentration in der "altered layer" (AL) und derjenigen im Probenvolumen erreicht wird. Dieser Effekt verstärkt sich für Proben mit niedrigerem Füllfaktor ($f < 0,2$) und verschwindet mit zunehmendem Füllfaktor. Entsprechend der Modellvorstellung, wonach die Bildung der AL durch präferentielles Ionenätzen und einen Transportprozeß entsteht ([9] S.38), ist bei Proben mit kleinerem Füllfaktor der Transport von Cu behindert, während in mit Cu stärker angereicherten Proben dieser Transport ungehinderter stattfindet. Das bedeutet, daß sich für Cu mit zunehmender Konzentration in der SiO_2 -Matrix mehr Transportkanäle eröffnen, möglicherweise über die Verbindungen perkolierender Cu-Teilchen. Wenn alle Cu-Teilchen miteinander in Verbindung stehen, dann sind so viele Transportkanäle vorhanden, daß beide Cermetbestandteile gleichzeitig das Abtragungsgleichgewicht erreichen. Eine solche Probe würde keine oder nur eine sehr geringe Abwei-

Füllfaktor = 19%

$\Theta_1 = 22^\circ$

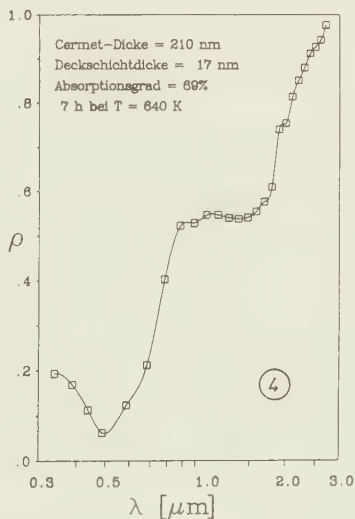
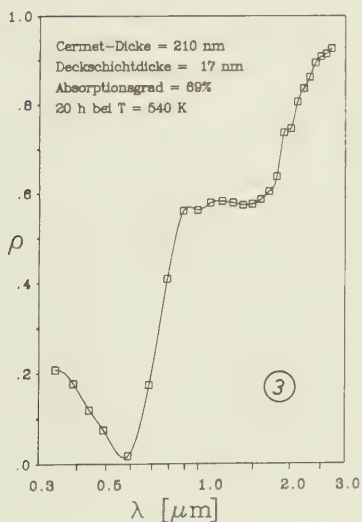
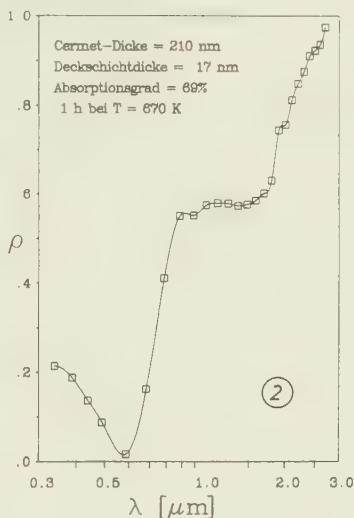
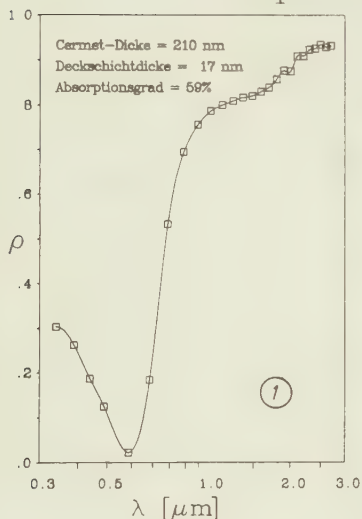


Abbildung 52a : Veränderung des Reflexionsgrades ρ beim Tempern

Die Reihenfolge der Temperstufen ist durch Nummern gekennzeichnet.

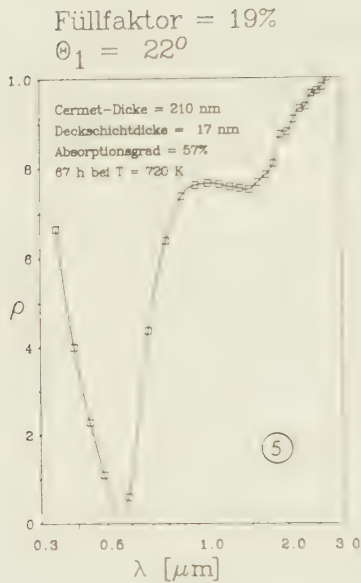


Abbildung 52b : Veränderung von ρ beim Tempern

chung der Elementkonzentration in der AL im Vergleich mit jener im Volumen zeigen.

Die Veränderungen im Reflexionsspektrum der Probe während der Temperbehandlung sind in der Abbildung 52 dargestellt. Diese Probe wurde zunächst kurzzeitig auf 670 K erhitzt, während bei den anderen Proben die Temperaturen von kleineren zu höheren Werten gesteigert wurden. Bei 670 K ändert sich das Reflexionsspektrum merklich. Dagegen behält die Reflexionskurve bei den darauffolgenden länger andauernden Temperstufen bei niedrigeren Temperaturen ihre Form bei. Also handelt es sich bei der Degradation um einen aktivierten Prozeß, der eine bestimmte Aktivierungsenergie erfordert. Erst bei noch höheren Temperaturen setzt sich die Degradation fort.

Die Veränderungen anderer Proben mit verschiedenen Füllfaktoren sind in tabellarischer Form aufgeführt.

Tabelle 20 : Veränderung beim Tempern der Proben
Einfallswinkel $\theta_1 = 22^\circ$

Temperzeit [h]	Behandlungstemperatur [K]	α_{solar} (AM2, T = 300 K)
<u>f = 0,09</u> ($d_S = 224 \text{ nm}$; $d_D = 17 \text{ nm}$)		
-	-	0,38
19	540	0,55
22	630	0,55
26	710	0,45
<u>f = 0,29</u> ($d_S = 208 \text{ nm}$; $d_D = 18 \text{ nm}$)		
-	-	0,79
37	520	0,74
72	620	0,62
21	720	0,52
<u>f = 0,38</u> ($d_S = 101 \text{ nm}$; $d_D = 104 \text{ nm}$) *		
-	-	0,85
21	540	0,86
24	630	0,89
23	690	0,93
44	690	0,93
* vergütete Schicht		
<u>f = 0,39</u> ($d_S = 210 \text{ nm}$; $d_D = 13 \text{ nm}$)		
-	-	0,76
23	490	0,79
21	580	0,80
63	640	0,83

$f = 0,48$ ($d_S = 228 \text{ nm}$; $d_D = 0 \text{ nm}$)		
-	-	0,71
26	370	0,81
15	470	0,80
90	570	0,85
18	660	0,89

d_S = Cermet-Dicke,

d_D = Dicke der Deckschicht.

Bei allen Proben ändert sich bei der Wärmebehandlung das Reflexionsspektrum für $\lambda < 2,0 \mu\text{m}$. Die Auswirkungen auf α_{solar} sind aber nicht negativ. Für Temperaturen bis ca. 650 K bleibt, außer für die Probe mit $f = 0,29$, α_{solar} gleich oder wird besser. Die Deckschicht ist zu dünn, um bei der Tiefenauflösung von ca. 10 nm (s. 7.1.) sicher aussagen zu können, ob Cu in die SiO_2 -Deckschicht diffundiert. Nach den REM-Aufnahmen (s. Abb. 54) ist das naheliegend, weil sich Auswüchse an der Oberfläche zeigen. Es treten Transportvorgänge in der Deckschicht auf, an denen wahrscheinlich auch Cu teilnimmt. Erst bei einer Temperatur von über 670 K, welche der Substrattemperatur bei der Herstellung entspricht, verschlechtert sich meist der solare Absorptionsgrad. Der Anstieg von $\rho(\lambda)$ zu großen Werten für $\lambda > 2,0 \mu\text{m}$ bleibt beim Tempern erhalten.

In der Abbildung 53 ist das AES-Tiefenprofil für das Tandem mit $f = 0,19$ zu sehen. Aufgetragen ist das Verhältnis des Kupfersignals zum Sauerstoffsignal. Gegenüber dem Tiefenprofil der ungetemperten Probe ist kein ausgeprägtes Plateau mehr erkennbar. Das Sauerstoffsignal hat außer in der oberflächennahen Zone zugenommen. Die charakteristischen Merkmale dieses Tiefenprofils zeigen auch die Profile der Proben mit anderen Füllfaktoren.

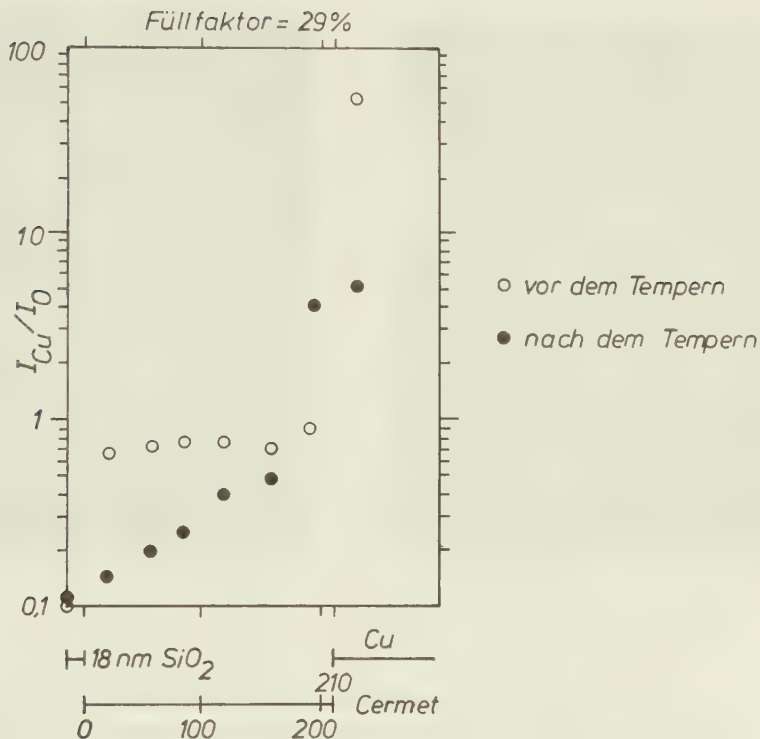
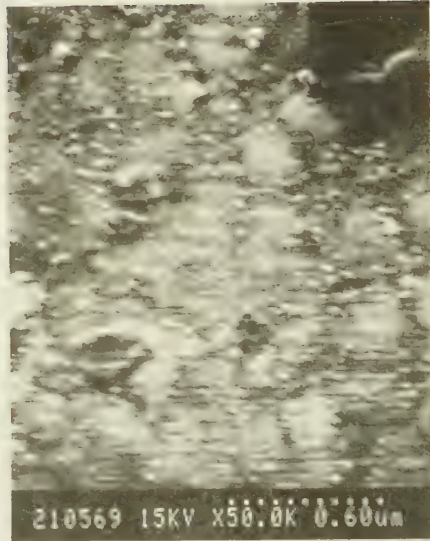
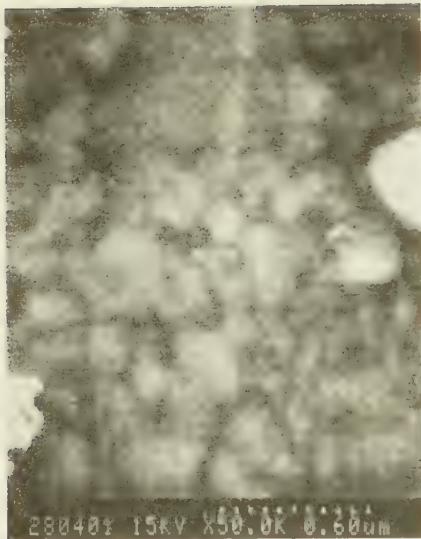


Abbildung 53 : AES-Tiefenprofil nach dem Tempern (insgesamt 130 h bis max. 720 K), Untersuchung der gleichen Probe vor und nach dem Tempern an zwei verschiedenen Stellen

Die aufgedampften Schichten wurden mit einem Rasterelektro-
 enmikroskop (REM) untersucht. Die beiden folgenden Bilder
 zeigen die Cermet-Oberfläche ($f = 0,19$) vor und nach dem Tempern
 in 50000-facher Vergrößerung.



└──────────┘ 600 nm

vor dem Tempern

nach dem Tempern

Abbildung 54 : REM-Aufnahmen der Cermet-Oberfläche vor und
nach dem Tempern
(insgesamt 130 h bis max. 720 K)

Während die ungetemperte Probe eine glatte Oberfläche hat, zeigen sich nach dem Tempern kleine Auswüchse. Dies deutet auf Transportvorgänge im Kolloid hin, vor allem da auch das AES-Profil nicht mehr das Plateau des homogenen Cermets aufweist. Die Interdiffusion von Cu in SiO_2 wurde bereits von A. L. SHABOLOV et al. mit Rutherford-Rückstreuung untersucht [99]. Dabei wurde festgestellt, daß die Diffusion ab etwa 700 K einsetzt. Von den Autoren wird angegeben, daß sowohl Cu in die SiO_2 -Schicht als auch Si in die Cu-Schicht wandert. Über die mikroskopische Verteilung der Komponenten in der Mischungszone werden keine Aussagen gemacht. Dieses Ergebnis hängt etwas von

er Defektstruktur der Matrix ab, weswegen kein exakter Diffusionskoeffizient und keine genaue Aktivierungsenergie angegeben werden können. Eine Änderung der Homogenität im Cermet führt zu einer unterschiedlichen Cu-Konzentration in der Schicht und damit zu einer Änderung der optischen Eigenschaften.

Mit steigender Temperatur kann auch eine Oxidation der Cu-Teilchen auftreten. Dies wäre an der Verschiebung der L_3VV -, $L_{23}VV$ - und M_1VV -Linien von Cu feststellbar [10], wozu aber die Auflösung des benutzten CMA nicht ausreicht. Da aber bei vollkommen gleicher ApparateEinstellung und Geometrie der Anordnung die absolute Höhe des Sauerstoffsignals nach dem Tempern größer ist als vorher, kann bei gleichbleibender stöchiometrischer Zusammensetzung von SiO_2 auf eine teilweise Oxidation von Cu geschlossen werden. Durch Oxidation ändern sich auch die optischen Eigenschaften. Dünne Kupferoxidschichten haben im Vergleich zu Cu-Schichten eine größere Transmission zwischen $\lambda = 0,5 \mu m$ und $2,5 \mu m$ [94]. Wenn bei hohen Temperaturen die Oxidation zunimmt und dieser Effekt die Auswirkung der Transportvorgänge überwiegt, dann absorbiert das Cermet weniger Strahlung.

Cu- SiO_2 -Cermets beginnen somit ab etwa 650 K ihre selektiven Eigenschaften stärker zu ändern, doch liegen diese Temperaturen bereits über den Leerlauftemperaturen der Absorberbeschichtungen (s. 6.5.2.).

8. Einsatz der Cu-SiO₂-Cermets in Sonnenkollektoren

8.1. Aufbau und Leistungsbilanz des Kollektors

Die vorhergehenden Kapiteln haben gezeigt, daß Cu-SiO₂-Cermets für solare Anwendungen gute spektralselektive und praktische Eigenschaften haben :

- Die Absorptionskante bei λ_C ist verschiebbar (s. 6.3.).
- Der Emissionsgrad ist klein und der solare Absorptionsgrad hoch ($\alpha_{\text{solar}} = 0,78$ und $\bar{\epsilon}(T=460\text{K}) = 0,07$ für $f = 0,29$ und $d_S = 70$ nm, s. 6.5.).
- Das optische Verhalten ist temperaturbeständig bis 650 K (s. 7.2.).
- Die Herstellung ist in großtechnischem Maßstab mit modernen Bedampfungsanlagen in einem Durchlauf möglich.
- Die Schichten sind abriebfest und deswegen in der Fertigung gut zu handhaben.

Bei der praktischen Anwendung der Cermet-Schichten zur Umwandlung solarer Energie in Wärme muß der gesamte Aufbau des Kollektors betrachtet werden.

Um Wärmeverluste durch Konvektion und Leitung in der umgebenden Atmosphäre möglichst klein zu machen, wird der Absorber in einen evakuierten Glasbehälter eingebaut. Am einfachsten werden dafür wegen der Druckstabilität Glasröhren verwendet. In der Abbildung 55 ist schematisch ein Querschnitt durch einen Röhrenkollektor gezeichnet.

Der Kollektor, bestehend aus der Glasröhre und der Absorberplatte ist ein optisches System :

- Das Glas reflektiert und absorbiert einen Teil der solaren Strahlung; der Rest wird transmittiert.
- Der Absorber konvertiert einen Teil der solaren Strahlung in Wärme und reflektiert den Rest zum Glas zurück.
- Der Absorber emittiert Strahlung im IR.
- Das Glas reflektiert und absorbiert die IR-Strahlung und emittiert selbst in diesem Strahlungsbereich.

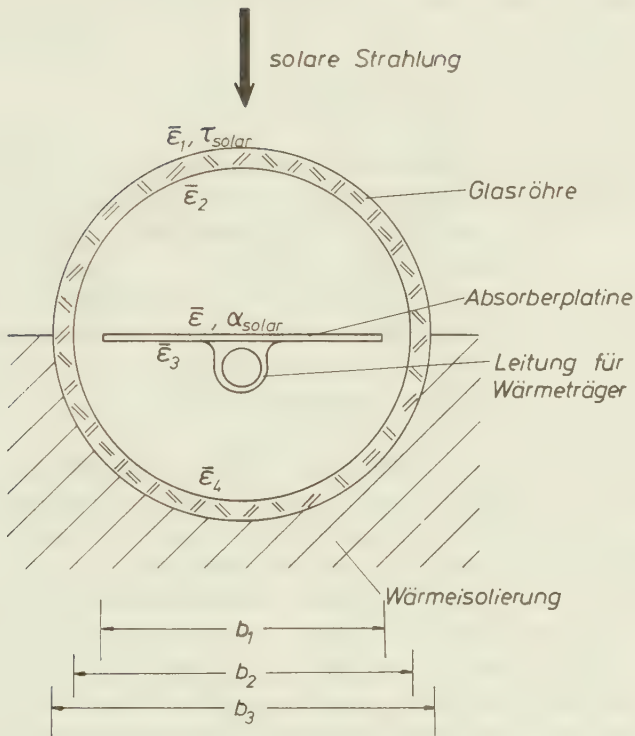


Abbildung 55 :Schnitt durch einen Röhrenkollektor

Die Emissionsgrade $\bar{\epsilon}_i$ sind gekennzeichnet. b_1 = Absorberbreite, b_2 = Innendurchmesser der Röhre, b_3 = Außendurchmesser.

Der Kollektor ist auch ein thermodynamisches System :

- Die Glasröhre steht mit der Umgebungsluft und der Isolierung in Verbindung . Es geht Wärme an die Umgebung verloren.
- Dem Absorber wird über das Wärmeträgermittel die Nutzwärme Q_N entzogen.

Bei der Aufstellung der Leistungsbilanz des Kollektors wird eine Beziehung zwischen den Strahlungsflüssen (optisches System)

und den Wärmeströmen (thermodynamisches System) hergestellt ([37] S.318) :

$$E_{\text{solar}} \cdot (\alpha\tau)_{\text{solar}} = Q_N + Q_V + Q_{\text{Sp}} \quad (8.1)$$

- E_{solar} = solare Bestrahlungsstärke = 755 Wm^{-2} ,
 $(\alpha\tau)_{\text{solar}}$ = Größe zur Ermittlung der von der Platine absorbierten Strahlungsleistung (Bruchteil von E_{solar}),
 Q_N = Nutzleistung / m^2 Kollektorfläche,
 Q_V = Verlustleistung / m^2 Kollektorfläche,
 Q_{Sp} = Wärmestrom, der im Kollektor gespeichert wird;
 $Q_{\text{Sp}} = 0$ im stationären Fall.

Für die folgenden Rechnungen wurde angenommen, daß E_{solar} 755 Wm^{-2} beträgt (in der Literatur häufig angegebener Wert für AM2, s. [75] und [32]), und die Absorberplatine senkrecht zur direkten solaren Strahlung ausgerichtet ist.

In die Größe $(\alpha\tau)_{\text{solar}}$ geht der solare Absorptionsgrad α_{solar} des Absorbers und der solare Transmissionsgrad der Glasröhre ein. Bei der Berechnung von τ_{solar} muß berücksichtigt werden, daß Reflexionsverluste an der Glasoberfläche sowie Mehrfachreflexion und Absorption zwischen Glasröhre und Absorberplatine auftreten. Der Zylindergeometrie der Glasabdeckung bewirkt einen komplizierteren Verlauf der Strahlen als bei einem Flachkollektor. Die Zeichnung 56 soll den Strahlverlauf verdeutlichen. Wegen der Wölbung des Glases trifft die solare Strahlung auch bei senkrechter Ausrichtung der Platine in einem großen Winkelbereich auf das Glas. Damit τ_{solar} einfach angegeben werden kann, ist eine Näherungslösung nötig. Die Strahlung, die senkrecht zur Platine einfällt, trifft unter Winkeln γ ($0^\circ \leq \gamma \leq \gamma_G$) auf die Glasröhre. Wird die Versetzung des Direktstrahls in der Glasröhre vernachlässigt, so bestimmen die Absorberbreite und der Rohrrinnendurchmesser den maximalen Einfallswinkel γ_G :

$$\gamma_G = 90^\circ - \arccos(b_1/b_2) \quad (8.2)$$

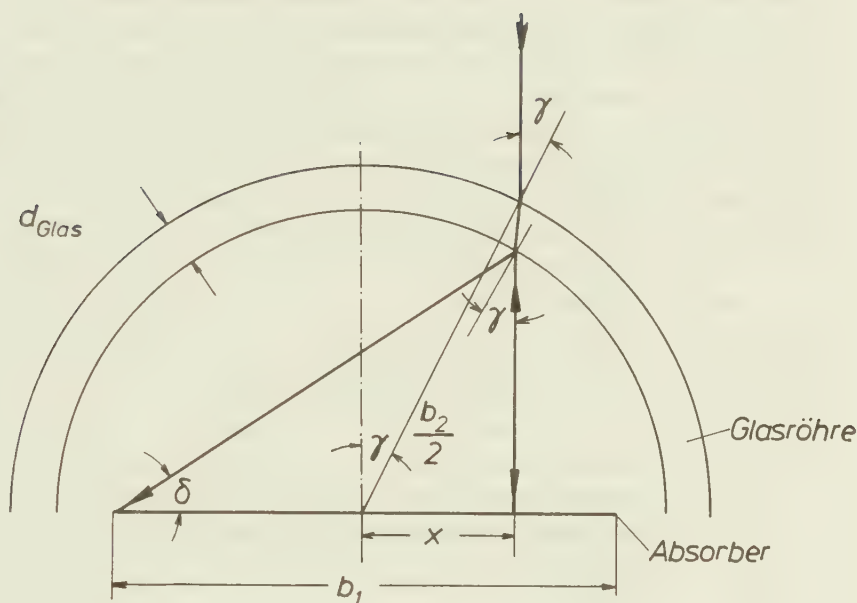


Abbildung 56 : Strahlenverlauf beim Röhrenkollektor

Nur der Direktstrahl und der erste reflektierte Strahl sind eingezeichnet. γ = Einfallswinkel, d_{Gl} = Glasdicke.

Von J. MATZ ([71] S. 106-113) wurde die Bestrahlungsstärke E_A auf der Platine berechnet. Die Größe E_A ist über die gesamte Breite b_1 der Absorberplatte innerhalb eines maximalen Fehlers von 10 % gleich, wenn $b_1 \leq 0,8 \cdot b_2$ ist.

Zunächst wird die Leistungsaufnahme des Absorbers durch den Direktstrahl behandelt. Im Gegensatz zur Mehrfachreflexion in einer planparallelen Glasplatte ändert sich der Reflexionswinkel eines Strahls, der im Glas verbleibt, mit γ . Eine vollständige Berechnung von τ_{solar} würde eine umfangreiche Strahlverfolgung für jeden Winkel γ notwendig machen. J. MATZ hat für die Röhrengeometrie gezeigt, daß der Fehler unter 1 % liegt, wenn

die Mehrfachreflexion im Glas vernachlässigt wird ([71] S. 108f). Damit gilt für die Transmission τ_1 des Direktstrahls :

$$\tau_1 = R \cdot \exp(-\kappa l) \quad (8.3)$$

$$\begin{aligned} R &= 1/2 \cdot (R_S + R_P), \\ R_S &= (1-r_{S,1}) \cdot (1-r_{S,2}), \\ R_P &= (1-r_{P,1}) \cdot (1-r_{P,2}), \\ r_{S,1} &= |\tilde{r}_S(n_1, n_2, \gamma)|^2, \\ r_{S,2} &= |\tilde{r}_S(n_2, n_1, \beta)|^2, \\ r_{P,1} &= |\tilde{r}_P(n_1, n_2, \gamma)|^2, \\ r_{P,2} &= |\tilde{r}_P(n_2, n_1, \beta)|^2, \\ \tilde{r} &= \text{Fresnelkoeffizienten (Def. s.6.2 und 6.3),} \\ \gamma &= \text{Einfallswinkel,} \\ \beta &\approx \arcsin((\sin \gamma)/n_{G1}) \\ n_{G1} &= \text{Brechungsindex von Glas (= 1,5),} \\ \kappa &= \text{Extinktionskoeffizient von Glas} \\ &\quad (0,04 \text{ cm}^{-1} \leq \kappa \leq 0,32 \text{ cm}^{-1}), \\ l &\approx d_{G1}/\cos \beta, \\ d_{G1} &= \text{Dicke des Glases (= } (b_3 - b_2)/2, \text{ s. Abb. 55).} \end{aligned}$$

Die Extinktion im Glas umfaßt Absorption und Streuung, doch ist der Streuanteil sehr gering. Dieser ist, abhängig von der Glasart, im Wellenlängenbereich solarer Einstrahlung etwa 1 % der Extinktion (Werksangaben SCHOTT, Mainz). Das gestreute Licht trifft als diffuse Komponente ebenfalls teilweise auf die Platine. Nach dem Durchgang des Direktstrahls durch das Glas wird der Anteil α_{solar} von der selektiven Schicht absorbiert. Die Leistungsaufnahme P_1 aus dem Direktstrahl ist :

$$P_1 = E_{\text{solar}} \cdot \alpha_{\text{solar}} \cdot \tau_1 \quad (8.4)$$

$$\alpha_{\text{solar}} = (1-\rho) = \text{Absorptionsgrad des Absorbers für senkrechten Einfall.}$$

Nur ein Teil der solaren Strahlungsleistung wird nach (8.4)

absorbiert. Die Cu-SiO₂-Cermets, die auf poliertem Untergrund hergestellt wurden, reflektieren spiegelnd (s. 4.3.5.). In der Abbildung 56 ist der Strahl eingezeichnet, der am Absorber zum Glas hin und von dort wieder zurück reflektiert wird. Bei spiegelnder Reflexion am Absorber geht nur von einem Teil der Absorberfläche der Strahl unter solchen geometrischen Bedingungen aus, daß ein Anteil der Strahlungsleistung auf den Absorber zurückkommt. Der größte Wert für x (s. Abb. 56), bis zu welchem dies möglich ist, wird numerisch gefunden aus :

$$\begin{aligned} \arctan[x_G/(b_2^2 - x_G^2)^{1/2}] &= \\ &= 1/2 \cdot \arctan[(x_G + b_1/2)/(b_2^2 - x_G^2)^{1/2}] \end{aligned} \quad (8.5)$$

$$\Rightarrow x_G = 0,23 \cdot b_2 \text{ für } b_1 = 0,8 \cdot b_2.$$

Die Strahlungsleistung, die der Absorber vom reflektierten Strahl zu Wärme konvertiert, ist, wenn nur die Reflexion an der Innenseite der Röhre berücksichtigt wird :

$$P_2 = (E_{\text{solar}} \cdot \alpha_A \cdot \tau_1 \cdot \rho) \cdot 1/2 \cdot (r_{S,1} + r_{P,1}) \cdot \alpha_A \cdot f(\delta) \quad (8.6)$$

$$\alpha_A = \alpha_{\text{solar}},$$

$f(\delta)$ = Funktion, welche die α -Abhängigkeit des Absorptionsgrades berücksichtigt (Berechnung aus den optischen Konstanten 6.4.).

Weitere Strahlanteile werden für die Leistungsaufnahme nicht mehr hinzugezogen, da deren Strahlstärke gegen P_1 und P_2 klein ist. Die Größe $(\alpha\tau)_{\text{solar}}$ ist dann :

$$(\alpha\tau)_{\text{solar}} = (P_1 + P_2)/E_{\text{solar}} \quad (8.7)$$

8.2. Verluste des Kollektors

Damit die Verteilung der Energieströme in einem Kollektor besser verdeutlicht wird, ist in der Abbildung 56 ein thermisches Ersatzschaltbild dargestellt.

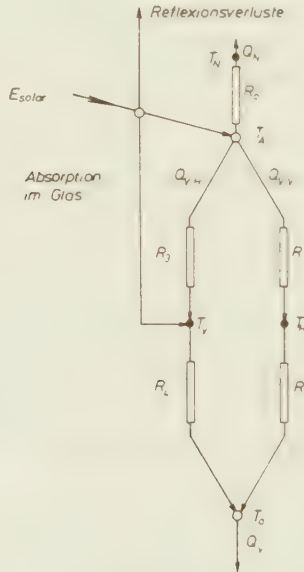


Abbildung 57 : Ersatzschaltbild für die Energieströme eines Kollektors

Q_N = Nutzwärme, Q_V = Gesamtverluststrom, $Q_{V,V}$ = Verlust nach vorne, $Q_{V,H}$ = Verlust nach hinten, T_V = Temperatur des Vorderteils der Röhre, T_H = Temperatur des hinteren Teils der Röhre, R = Wärmewiderstände, E_{solar} = solare Bestrahlungsstärke.

Vom Absorber wird Energie durch Wärmeleitung im Restgas des Vakuums und durch Wärmestrahlung auf die Glasröhre übertragen. Wenn bei sehr kleinem Druck die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ der Gasatome und -moleküle größer als die Gefäßabmessungen b_2 sind

($\bar{l} \gg b_2$), dann gilt für die Wärmeleitfähigkeit w ([122] S. 35) :

$$w = (n\bar{c}/2) \cdot d \cdot (c_V/N_A) \cdot F \quad (8.8)$$

F = Faktor, der die Wärmeübertragung an die Wand berücksichtigt,

$n\bar{c}/4$ = Flächenstoßrate,

n = N_A/V_{mol} = Teilchendichte,

N_A = $6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ = Avogadro-Konstante,

V_{mol} = $R \cdot T/p$ = Molvolumen,

T = Temperatur,

R = $8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ = Allgemeine Gaskonstante,

p = Druck,

$\bar{c}$ = $[(8RT)/(\pi M_{\text{mol}})]^{1/2}$ = mittlere Geschwindigkeit,

M_{mol} = Molmasse.

d = Abstand zwischen den Begrenzungsflächen,

c_V = molare Wärmekapazität.

Wenn die einzelnen Größen in die Formel (8.8) eingesetzt werden, ergibt sich mit $d \approx b_2$ und $T \approx T_A$:

$$w = 3/8 \cdot b_2 \cdot p \cdot [8R/(\pi M T_A)]^{1/2} \cdot F \quad (8.9)$$

Die Funktion F , welche die Wärmeübertragung zwischen den Gas-
teilchen und der Wand berücksichtigt ist ([122] S. 34) :

$$F = 1/[d + 2(2-a)l/a] \cdot \phi \quad (8.10)$$

$\bar{l}$ = mittlere freie Weglänge,

ϕ = Funktion der Molekülart ($0,5 \leq \phi \leq 1$),

a = Akkomodationskoeffizient ($0,03 \leq a \leq 1$).

Ist $\bar{l} \gg d$, dann wird (8.10) zu :

$$F = a(2-a) \cdot (\phi/2) \quad (8.11)$$

Es sei $a = 1$, $\phi = 1$, $p = 10^{-5}$ hPa, $b_2 = 0,1$ m, $T_A = 400$ K und $M_{\text{mol}} = 0,029$ kg. Man erhält dann $w = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Wenn die Innenseite der Glasröhre auf einer Temperatur von 300 K ist, so beträgt der Verlustwärmestrom $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-2}$. Dieser Verlust muß mit demjenigen durch Wärmestrahlung verglichen werden.

Grundsätzlich muß für den infraroten Strahlungsbereich eine Größe ($\bar{\epsilon}_\tau$) wie für die solare Strahlung (s. 8.7) berechnet werden. Der Transmissionsgrad von Glas (z. B. 3 mm dickes Kronglas SK16, s. [64] S. 510) ist 0 für $\lambda > 3,5 \mu\text{m}$. Bei einem schwarzen Körper mit der Temperatur 400 K fallen 0,8 % der spezifischen Ausstrahlung in den Wellenlängenbereich zwischen 0 μm und 3,5 μm . Ist die Temperatur 1000 K, dann beträgt dieser Anteil 3,8 %. Benutzt man zur Abschätzung die Schwarzkörperstrahlung, so kann Glas im Bereich $3,5 \mu\text{m} < \lambda < \infty$ als undurchlässig angesehen werden. Die Größe ($\bar{\epsilon}_\tau$) strebt gegen 0. Der Energiestrom durch Strahlung zwischen Absorber und Glasabdeckung wird so berechnet, als stünden sich zwei undurchlässige Wände gegenüber. Aus den Emissionsgraden der beiden Wände muß ein effektiver Emissionsgrad $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ bestimmt werden. Die Verlustleistung durch Strahlung ist :

$$Q_{\text{Str}} = \bar{\epsilon}_{\text{eff}} \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_A^4) \quad (8.12)$$

$\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ = effektiver Emissionsgrad,

σ = $5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$,

T = Temperatur der Fläche, die dem Absorber gegenübersteht,

T_A = Absorbertemperatur.

Es wird angenommen, daß der gesamte Absorber dieselbe Temperatur T_A annimmt. Der effektive Emissionsgrad $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ wird durch jenen angenähert, den eine ebene diffus reflektierende Fläche besitzt, die von einem Halbzylinder abgedeckt wird ([67] S.73) Für die Vorderseite, die der Sonne zugewandt ist, gilt (vgl. Abb. 55) :

$$\bar{\epsilon}_{\text{eff},V} = (\pi/2) / [(1/\bar{\epsilon}_2) + (\pi/2) \cdot (1-\bar{\epsilon})/\bar{\epsilon}] \quad (8.13a)$$

und für die Rückseite

$$\bar{\epsilon}_{\text{eff},H} = (\pi/2)/[(1/\bar{\epsilon}_4) + (\pi/2) \cdot (1-\bar{\epsilon}_3)/\bar{\epsilon}_3] \quad (8.13b)$$

Mit $\bar{\epsilon} = 0,08$, $\bar{\epsilon}_2 = 0,88$, $\bar{\epsilon}_3 = 0,06$ und $\bar{\epsilon}_4 = 0,06$ (verspiegelte Rückseite) ist dann $\bar{\epsilon}_{\text{eff},V} = 0,082$ und $\bar{\epsilon}_{\text{eff},H} = 0,038$. Zunächst wird nur der Verlust nach vorne betrachtet. Wenn $T = 320$ K und $T_A = 400$ K ist, dann ergibt sich $Q_{V,V} = -70 \text{ Wm}^{-2}$ bezogen auf die Absorberfläche. Dieser Verlust überwiegt jenen durch Leitung im Restgas um den Faktor 10^4 . Damit Q_{Str} in die gleiche Größenordnung käme, müßte $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ etwa 10^{-6} betragen. Mit steigender Absorbtemperatur wird das Verhältnis Strahlungsverluste zu Leitungsverlusten immer größer, da bei festgehaltener Abdeckungstemperatur Q_{Str} mit T_A^4 und Q_{Leitung} mit T_A wächst.

Aus dem Vergleich wird auch deutlich, daß es wichtig ist, $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ minimal zu machen, um die Verluste zu verringern. Damit $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ minimal wird, müssen $\bar{\epsilon}$, $\bar{\epsilon}_2$, $\bar{\epsilon}_3$ und $\bar{\epsilon}_4$ klein werden. Die Emissionsgrade $\bar{\epsilon}$ und $\bar{\epsilon}_3$ gehen in (8.13) gegenüber $\bar{\epsilon}_2$ und $\bar{\epsilon}_4$ mit höheren Gewicht ein. Der Quotient der Ableitungen bei (8.13a) ist $(\partial \bar{\epsilon}_{\text{eff}}/\partial \bar{\epsilon})/(\partial \bar{\epsilon}_{\text{eff}}/\partial \bar{\epsilon}_2) = \pi/2$. Um $\bar{\epsilon}_{\text{eff},H}$ zu verkleinern werden am besten die Rückseite des Absorbers und die Innenseite des hinteren Teils der Röhre mit einem Metall bedampft, das einen niedrigen Emissionsgrad $\bar{\epsilon}$ besitzt. Dazu eignen sich z. B. Cu ($\bar{\epsilon} = 0,06$; $T = 500$ K) und Al ($\bar{\epsilon} = 0,06$; $T = 500$ K) [110]. Zur Verringerung von $\bar{\epsilon}_{\text{eff},V}$ hat man die beiden Ansatzpunkte $\bar{\epsilon}$ und $\bar{\epsilon}_2$. In der Abbildung 58 sind die Isolinien von $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}$ als Funktion von $\bar{\epsilon}$ und $\bar{\epsilon}_2$ dargestellt. Wenn ϵ_{eff} klein ist ($\bar{\epsilon}_{\text{eff}} \leq 0,1$), dann wird für z. B. ebenfalls kleines $\bar{\epsilon}$ der Wert von ϵ_{eff} weitgehend unabhängig von $\bar{\epsilon}_2$. Es ist also vernünftig, den Emissionsgrad des Absorbers möglichst klein zu machen, selbst wenn $\bar{\epsilon}_2$ vergleichsweise groß ist.

Die Abhängigkeit der Größe $\bar{\epsilon}$ von der Cermet-Dicke d_S und dem Füllfaktor f wurde in 6.5.2. besprochen. In einer theoretischen Arbeit von D. M. TROTTER et al. wird die Untergrenze von $\bar{\epsilon}$ bei Tandems für verschiedene Reflektormaterialien untersucht. Die Autoren gebrauchen für die DK der Metalle den Drude'schen Ansatz

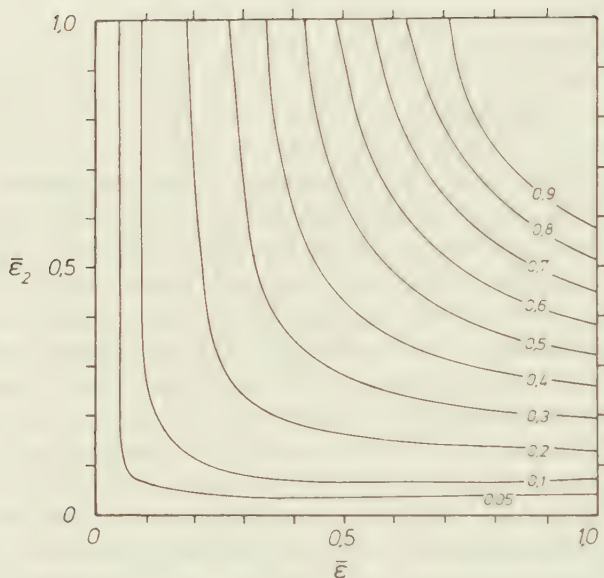


Abbildung 58 : Isolinen von $\bar{\epsilon}_{eff}$

$\bar{\epsilon}$ = Emissionsgrad der Absorberplatte, $\bar{\epsilon}_2$ = Emissionsgrad der Glasinnenseite. Bei den Isolinen ist der Wert von $\bar{\epsilon}_{eff}$ angegeben

(s. z. B. [66] S.210ff). Nach ihren Rechnungen sind in der Reihenfolge Ta, Pt, Mo, Al, Cu jeweils besser als Reflektor geeignet. Au hat nach [110] einen noch niedrigeren Emissionsgrad, wird jedoch in der angegebenen Arbeit nicht untersucht. Die angegebenen Emissionsgrade sind gegenüber experimentellen Werten [110] zu niedrig, weil der theoretische Ansatz reale Einflüsse bei der Schichtpräparation (Oberflächentopologie, dünne Bedeckung mit Verunreinigungen) nicht berücksichtigt. Der Emissionsgrad des Metallreflektors kann von den Tandems nicht unterschritten werden [111]. Als Reflektor ist Cu die beste Wahl [111]. $\bar{\epsilon}_2$ kann durch Aufputtern einer Indium-Zinnoxid-Schicht ("ITO"-Schicht) erniedrigt werden. ITO läßt den größten Teil der Solarstrahlung durch [45]. Maximale Transmission wird bei einer Schichtdicke von 800 nm erreicht. Für AM2 beträgt

dazu $\tau_{\text{solar}} = 0,85$ und $\bar{\epsilon}_2 = 0,07$ [45]. Mit $\bar{\epsilon} = 0,08$ und $\bar{\epsilon} = 0,07$ ergibt sich für $\bar{\epsilon}_{\text{eff},V} = 0,064$ gegenüber $\bar{\epsilon}_{\text{eff},V} = 0,082$ ohne ITO. Die ITO-Schicht führt so zu einer Verringerung der Strahlungsverluste, jedoch auch zu einer Verminderung von $(\alpha\tau)_{\text{solar}}$. Die Auswirkungen auf die Kollektorkennlinie werden in 8.3. gezeigt.

Die Leistung, welche auf die Glasröhre übertragen wird, wird an die Umgebung bzw. die Wärmeisolierung abgegeben. Die Kollektorvorderseite verliert Wärme durch Abstrahlung und äußere Konvektion :

$$Q_{V,V} = k_V \cdot (T_a - T_V) + \alpha_{G1} \cdot E_{\text{solar}} \quad (8.14)$$

$\alpha_{G1} \approx 1 - \exp(-\kappa d_{G1})$ = Absorptionsgrad des Glases,

d_{G1} = Dicke des Glases,

$Q_{V,V}$ = vorderer Verlustwärmestrom,

T_a = Umgebungstemperatur,

T_V = Temperatur des Vorderteils der Glasröhre,

wobei

$$k_V = k_S(T_a, T_a) + k_W(v_W) \quad (8.15)$$

$$k_S = \bar{\epsilon}_1 \cdot \sigma \cdot (T_V^2 + T_a^2) \cdot (T_V + T_a) =$$

= Strahlungsanteil,

$$k_W = (5,7 + 3,8 \cdot v_W) \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1} =$$

= Anteil der äußeren Konvektion (s. [37] S.335),

v_W = Windgeschwindigkeit in ms^{-1} .

Die Temperatur T_V ist anfangs unbekannt. Deshalb benutzt man ein iteratives Verfahren, um den Verlust der Kollektorvorderseite zu berechnen. Der Wärmestrom, der auf die Glasinnenseite trifft, und jener, der nach vorne an die Umgebung abgegeben wird, werden im stationären Fall gleichgesetzt. Innen- und Vorderseite des Glases sollen sich auf der gleichen Temperatur befinden. Aus (8.12), (8.13a) und (8.14) folgt :

$$k \cdot (T_V - T_A) = k_V \cdot (T_A - T_V) + \alpha_{Gl} \cdot E_{solar} \quad (8.16)$$

$$k = \bar{\epsilon}_{eff,V} = \sigma \cdot (T_V^2 + T_A^2) \cdot (T_V + T_A).$$

Daraus läßt sich T_V berechnen :

$$T_V = (kT_A + k_V T_A + \alpha_{Gl} E_{solar}) / (k + k_V) \quad (8.17)$$

Im ersten Schritt wird $T_V = 0,5 \cdot (T_A + T_A)$ gesetzt, und k sowie k_V werden berechnet. Mit der Gleichung (8.17) ergibt sich dann ein verbesserter Wert von T_V , woraus neue Werte für k und k_V bestimmt werden. Die Folge der T_V konvergiert rasch, und das Verfahren kann meist nach dem zweiten Durchlauf beendet werden. Aus (8.12) oder (8.14) folgt der Verlust nach vorn.

Für die Kollektorrückseite ist das Vorgehen ähnlich. Berücksichtigt wird, daß wegen der kleinen Wärmeleitfähigkeit von Glas Vorder- und Rückseite verschiedene Temperaturen T_V und T_H haben. Die Wärmeübertragung auf die hintere Glasinnenseite erfolgt durch Strahlung :

$$Q_{Str} = \bar{\epsilon}_{eff,H} \cdot \sigma \cdot (T_H^4 - T_A^4) \quad (8.18)$$

Um Q_{Str} zu verkleinern, seien die Flächen mit Al bedampft : $\bar{\epsilon}_2 = \bar{\epsilon}_4 = \bar{\epsilon}_{Al} = 0,06$ [110]. Unmittelbar an die Glasaußenseite schließt sich die Wärmesolierung an, über welche der Wärmestrom in die Umgebung fließt :

$$Q_{V,H} = [(k \cdot k_W) / (k + k_W)] \cdot (T_A - T_V) \quad (8.19)$$

$$k = k/d_I,$$

$$k = \text{Wärmeleitzahl} (= 0,04 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ für Styropor}),$$

$$d_I = \text{Dicke der Isolierung} (= 0,04 \text{ m}).$$

Die Wärmesolierung soll so angebracht sein, daß sie nicht vom Wind überstrichen wird und somit $v_W = 0$ ist. Nach Gleichsetzen von (8.18) und (8.19) wird T_H iterativ errechnet.

8.3. Kollektorkenngrößen

Für Kollektoren, deren Absorber mit Cermets von fünf verschiedenen Füllfaktoren beschichtet waren, wurden die Kollektorkennlinien ermittelt. Die Daten, welche für alle fünf Typen gleich blieben, sind aufgeführt :

E_{solar}	$= 755 \text{ Wm}^{-2}$ [75],
Einfallswinkel	$= 0^\circ$,
Dicke des Glases	$= 0,3 \text{ cm}$,
κ	$= 0,1 \text{ cm}^{-1}$,
n_{Gl}	$= 1,5$,
$\bar{\epsilon}_1$	$= 0,88$ ([37] S.334),
$\bar{\epsilon}_2(\text{ohne ITO})$	$= 0,88$,
$\bar{\epsilon}_2(\text{mit ITO})$	$= 0,15$ [45],
$\bar{\epsilon}_3 = \bar{\epsilon}_4$	$= 0,06$ [110],
T_a	$= 293 \text{ K}$,
v_w	$= 0 \text{ ms}^{-1}$.

Die beiden folgenden Tabellen geben eine Übersicht zu wichtigen Kollektorkenngrößen ohne und mit ITO-Schicht. Als selektive Absorber wurden die Cermets genommen, welche nach Tabelle 18 als optimal bestimmt worden waren. Danach wurden für fünf verschiedene Absorberbeschichtungen die Kollektorkennlinien berechnet und daraus die Werte zu $\eta_{\text{ex,max}}$, $T_{A,\text{ex}}$ und $T_{A,\text{max}}$ entnommen.

Tabelle 21 : Kenngrößen von Kollektoren ohne ITO-Schicht

f	d_g [nm]	$(\alpha\tau)$	$\eta_{\text{ex,max}}$	$T_{A,\text{ex}}$ [K]	$T_{A,\text{max}}$ [K]
0,09	110	0,33	0,045	375	455
0,19	90	0,50	0,096	405	510
0,29	70	0,71	0,159	435	560
0,39	40	0,64	0,142	435	555
0,48	60	0,51	0,100	405	500

Tabelle 22 : Kenngrößen von Kollektoren mit ITO-Schicht

f	d _S [nm]	($\alpha\tau$)	$\eta_{\text{ex,max}}$	T _{A,ex} [K]	T _{A,max} [K]
0,09	110	0,27	0,040	380	465
0,19	90	0,43	0,080	410	515
0,29	70	0,60	0,138	435	565
0,39	40	0,54	0,123	435	560
0,48	60	0,43	0,087	410	505

wobei ($\alpha\tau$) = ($\alpha\tau$)_{solar}, übrige Größen wie Tabelle 18.

Vergleicht man beide Tabellen 20 und 21 mit Tabelle 16, so fällt auf, daß durch die Berücksichtigung der Rückseitenverluste $Q_{V,H}$ beim realen Kollektor $\eta_{\text{ex,max}}$, T_{A,ex} und T_{A,max} sinken. Der Wärmestrom $Q_{V,H}$ beträgt bei T_{A,ex} ohne ITO-Schicht ca. 0,4·Q_{V,V} und mit ITO-Schicht ca. 0,5·Q_{V,V}.

Durch die aufgetragene ITO-Schicht wird die Leerlauftemperatur T_{A,max} etwas angehoben. Das wird auch deutlich aus dem Verlauf der Kollektorkennlinien (s. Abb. 59 und 60). Auch die Temperatur T_V des Vorderteils der Glasabdeckung ist mit ITO-Beschichtung gegenüber dem unbeschichteten Glas um 5 bis 10 K höher, weil die ITO-Schicht einen Teil der Solarstrahlung absorbiert (vgl. 8.2.). Bei Absorbern, deren Emissionsgrad bereits klein ist ($\bar{\epsilon} \leq 0,1$), wirkt sich eine ITO-Schicht nicht verbessernd aus, weil ($\alpha\tau$)_{solar} zu sehr verringert wird.

Es würde eine Verbesserung bedeuten, wenn es gelänge den Emissionsgrad $\bar{\epsilon}$ des Reflektors kleiner zu machen. Eine 70 nm dünne Cermet-Schicht hebt $\bar{\epsilon}$ gegenüber dem Wert des Reflektors nur um ca. 0,02 an (s. Abb. 42, f = 0,29). Ein Tandem, das statt $\bar{\epsilon} = 0,08$ den Wert $\bar{\epsilon} = 0,04$ hat, würde bei $\bar{\epsilon}_2 = 0,88$ den Betrag von $\bar{\epsilon}_{\text{eff,V}}$ von 0,082 auf 0,040 verringern. Das hätte merklich kleinere Verluste zur Folge.

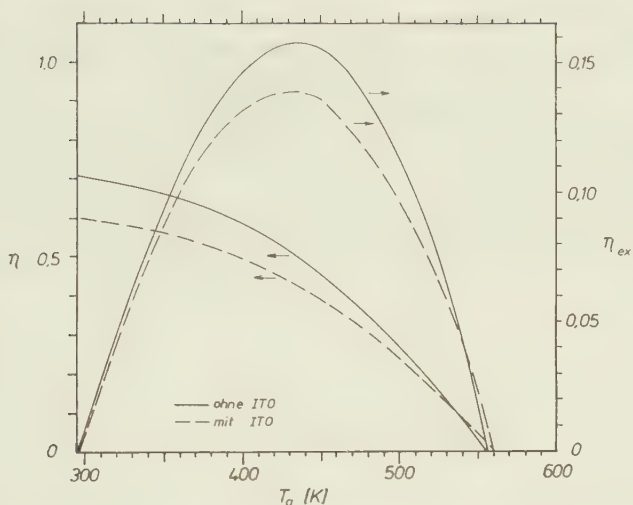


Abbildung 59 : Kennlinie eines Kollektors ohne und mit ITO-Schicht ($f = 0,29$)

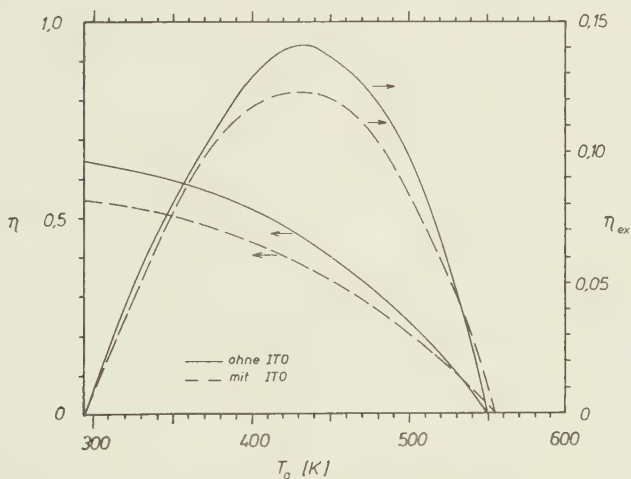


Abbildung 60 : Kennlinie eines Kollektors ohne und mit ITO-Schicht ($f = 0,39$)

Der Absorptionsgrad α_{solar} der Cermets kann gesteigert werden, indem der Füllfaktor von der Grenzschicht Vakuum/Cermet zum Reflektor hin ansteigt ("Gradientenschicht"). So erzielt man eine Impedanzanpassung zwischen Vakuum und Cermet [111]. Wegen der Diffusionsvorgänge, die bei höheren Temperaturen die Elementverteilung meßbar ändern (s. 7.2.), ist es aber unsicher, ob im Betrieb der Füllfaktorgradient aufrecht erhalten werden kann. Deswegen sind für hohe Temperaturen homogene Cu-SiO₂-Cermets vorzuziehen.

9. Anhang

```

PROGRAM MESSCU
LETZTE AENDERUNG : 14.10.85 , 11.45
MESSPROGRAMM ZUR STEUERUNG VON LOCK-IN.MONOCHROMATOR.FILTERWECHSLER
UND BNC-RELAIS FUER CU-REFERENZ
AKTUALISIERUNG FUER VERANDERTEN MESSAUFBAU
INTEGER*1 BUFF(7),PUFF(7),ICR
INTEGER*2 FA,FN,GA,GN,SS(28,2),SN(8,2),TEND,M,M1,M2,M3,TALE,
+MWS(28)
REAL LAMBDA(28),LACU(27),LAMVOR
DIMENSION REFN(8,2),REFS(28,2),RCU(27,12),THCU(12),SE(21),
+RNORM(3)
=====
I EINGABE DER FESTEN DATEN I
=====

WELLENLAENGEN, BEI DENEN GEMESSEN WIRD
-----
DATA LAMBDA /.35,.40,.45,.50,.60,.70,.80,.90,1.00,1.10,1.20,1.30,
+1.40,1.50,1.60,1.70,1.80,1.90,1.95,1.951,2.00,
+2.10,2.20,2.30,2.40,2.50,2.60,2.70/

REFLEXIONSGRADE DER CU-REFERENZ
-----
DATA RCU /.398,.411,.427,.448,.465,.492,.519,.540,.554,.575,.592,
+.620,.725,.900,.943,.956,.959,.963,.966,.970,.973,.972,.974,.976,
+.976,.981,.983,
+.398,.411,.427,.448,.466,.492,.519,.540,.554,.575,.592,.620,.725,
+.900,.943,.956,.959,.963,.966,.970,.973,.972,.974,.976,.976,.981,
+.983,
+.398,.412,.427,.448,.466,.492,.519,.540,.554,.575,.592,.620,.725,
+.900,.943,.956,.959,.963,.966,.970,.973,.972,.974,.976,.976,.981,
+.983,
+.399,.412,.428,.448,.466,.493,.519,.540,.554,.575,.591,.620,.724,
+.899,.943,.956,.959,.963,.965,.970,.973,.972,.974,.976,.976,.981,
+.983,
+.400,.413,.429,.449,.467,.493,.520,.540,.554,.574,.591,.619,.724,
+.899,.943,.956,.958,.963,.965,.970,.973,.972,.973,.976,.976,.981,
+.983,
+.402,.415,.430,.451,.468,.494,.520,.540,.554,.574,.591,.619,.723,
+.898,.942,.955,.958,.962,.965,.969,.972,.971,.973,.975,.976,.980,
+.983,
+.406,.418,.433,.453,.470,.495,.521,.541,.554,.574,.590,.619,.722,
+.897,.941,.954,.957,.962,.964,.969,.972,.971,.972,.975,.975,.980,
+.982,
+.411,.423,.437,.457,.473,.498,.523,.542,.555,.574,.590,.619,.721,
+.896,.940,.953,.956,.961,.963,.968,.971,.970,.971,.974,.974,.979,
+.982,
+.419,.430,.444,.463,.478,.502,.526,.544,.556,.575,.591,.619,.721,
+.894,.939,.952,.954,.959,.962,.966,.970,.968,.970,.973,.973,.978,
+.981,

```

+ .432, .442, .455, .473, .487, .510, .532, .549, .560, .578, .593, .622, .722,
+.692, .937, .950, .952, .957, .957, .964, .965, .966, .968, .971, .971, .980,
+.980,
+.457, .461, .473, .487, .502, .523, .542, .557, .568, .585, .597, .628, .726,
+.891, .955, .948, .950, .954, .957, .962, .965, .967, .965, .968, .968, .974,
+.977,
+.485, .492, .502, .516, .527, .546, .564, .577, .585, .600, .613, .642, .735,
+.892, .933, .946, .947, .951, .953, .958, .961, .959, .961, .963, .963, .970,
+.974/

WELLENLAENGEN FUER DIE CU-REFERENZ

DATA LACU / .343, .354, .367, .382, .397, .413, .431, .451, .471, .496,
+.521, .549, .582, .617, .660, .705, .756, .821, .892, 1.016, 1.088, 1.216,
+1.393, 1.610, 1.938, 2.250, 3.080/

WINKEL FUER DIE CU-REFERENZ

DATA THCU / 0., 20., 25., 30., 35., 40., 45., 50., 55., 60., 65., 70. /

EMPFINDLICHKEITSSTUFEN DES LOCK-IN

DATA SE / 5., 2., 1., .5, .2, .1, .05, .02, .01, .005, .002, .001, 5.E-4,
+ 2.E-4, 1.E-4, 5.E-5, 2.E-5, 1.E-5, 5.E-6, 2.E-6, 1.E-6/

GRENZEN DES CU-SUCHRASTERS

LALE = 27

TALE = 12

I LESEN DER VARIABLEN DATEN I

WAGENRUECKLAUF

ICR = 10

WRITE(1,909)

WRITE(1,944)

WRITE(1,940)

WRITE(1,909)

WRITE(1,952)

WRITE(1,907)

READ(1,906) THET

WRITE(1,945)

READ(1,947) KANF

WRITE(1,946)

READ(1,947) KEND

WRITE(1,959)

READ(1,960) RKOR

WRITE(1,963)

READ(1,967) FUELL

```

C      ERÖFFNUNG DER MESSDATEI
C      =====
      IF (THET.LT.25.) CALL OPEN(6,'MESS1  DAT',2)
      IF (THET.GE.25.AND.THET.LT.43.) CALL OPEN(6,'MESS2  DAT',2)
      IF (THET.GE.43.AND.THET.LT.55.) CALL OPEN(6,'MESS3  DAT',2)
      IF (THET.GE.55.AND.THET.LT.70.) CALL OPEN(6,'MESS4  DAT',2)
C      =====
C      ! GRUNDEINSTELLUNGEN FÜR DIE MESSUNGEN I
C      =====

      KARTENINITIALISIERUNG

      CALL INPA
      CALL RELAIS(1)
      CALL FILTER(7)
      WRITE(1,909)
      WRITE(1,943)
      WRITE(1,909)

      DISPLAY : SIGNAL

      BUFF(1) = 'D'
      BUFF(2) = ' '
      BUFF(3) = '0'
      BUFF(4) = 13
      BUFF(5) = 10
      CALL LOCKA(BUFF,5)

      EXPAND AUSGESCHALTET

      BUFF(1) = 'X'
      CALL LOCKA(BUFF,5)

      FREQUENZ AUF AUDIO

      BUFF(1) = 'F'
      BUFF(3) = '1'
      CALL LOCKA(BUFF,5)

      LEDS IN NORMALBETRIEB

      BUFF(1) = 'H'
      CALL LOCKA(BUFF,5)

      ZEITKONSTANTE AUF 0.3 SEC UND FILTER AUF 6 DB/OCT

      BUFF(1) = 'T'
      BUFF(3) = '5'
      BUFF(4) = ':'
      BUFF(5) = '1'

```

```
      BUFF(6) = 13  
      BUFF(7) = 10  
      CALL LOCKA(BUFF,7)
```

```
0  
C      AUSSCHALTEN DES OFFSET  
C
```

```
      BUFF(1) = '0'  
      BUFF(3) = '0'  
      CALL LOCKA(BUFF,7)
```

```
0  
C      EMPFINDLICHKEIT AUF 5.0V  
C
```

```
      BUFF(1) = 'S'  
      BUFF(3) = '0'  
      BUFF(4) = 13  
      BUFF(5) = 10  
      CALL LOCKA(BUFF,5)
```

```
0  
C      RESERVE AUF HISTAB  
C
```

```
      BUFF(1) = 'R'  
      BUFF(3) = '2'  
      CALL LOCKA(BUFF,5)
```

```
0  
C      EMPFINDLICHKEITSGRENZE BEI 50 MIKROVOLT  
C
```

```
      BUFF(1) = 'L'  
      BUFF(3) = '1'  
      BUFF(4) = '5'  
      BUFF(5) = 13  
      BUFF(6) = 10  
      CALL LOCKA(BUFF,6)
```

```
0  
C      EINSTELLEN DER PHASE  
C
```

```
      WRITE(1,953)  
      EMPF.-AUTOMATIK EIN  
      BUFF(1) = 'A'  
      BUFF(2) = '1'  
      BUFF(3) = '1'  
      BUFF(4) = '1'  
      BUFF(5) = 13  
      BUFF(6) = 10
```

```
      CALL LOCKA(BUFF,6)  
      CALL Warte(10.)
```

```
      EMPF.-AUTOMATIK AUS  
      BUFF(4) = '0'
```

```
      CALL LOCKA(BUFF,6)  
      PHASEN-AUTOMATIK EIN  
      BUFF(2) = '2'
```

```

      BUFF(4) = '1'
      CALL LOCKA(BUFF,6)
      CALL WART(15.)
C     PHASEN-AUTOMATIK AUS
      BUFF(4) = '0'
      CALL LOCKA(BUFF,6)
C     =====
C     I MESSUNG I
C     =====
C
C     VORWAHL DER FILTER
C     -----
      FA = 6
      FN = 2
      GA = 1
      IS = 0
      IT = 0
      NFEHL = 0
C
C     PROBENSCHLEIFE
C     -----
      NHILF = IFIX(100.*FUELL)
      WRITE(6,975) ICR,NHILF
      WRITE(6,976) ICR
      WRITE(6,977) ICR,THET
      WRITE(6,970) ICR
      WRITE(6,973) ICR
      DO 100 K=1,2
      BUFF(1) = 'S'
      BUFF(2) = ' '
      BUFF(3) = '0'
      BUFF(4) = 13
      BUFF(5) = 10
      CALL LOCKA(BUFF,5)
      BUFF(1) = 'R'
      BUFF(3) = '2'
      CALL LOCKA(BUFF,5)
      INORM = 1
C
C     WELLENLAENGENSCHLEIFE
C     -----
      DO 200 I=KANF,KEND
      IF(I.NE.1) GOTO 210
C
C     AUSWAHL DER FILTER UND GITTER
C     -----
210  FN = 2
      GN = 1
      IF(LAMBDA(I).GE.0.500) FN = 3
      IF(LAMBDA(I).GE.0.870) FN = 4

```

```
IF(LAMBDA(I).GE.0.970) GN = 2
IF(LAMBDA(I).GE.1.300) FN = 5
IF(LAMBDA(I).GE.1.905) FN = 6
IF(LAMBDA(I).GE.1.951) GN = 5
IF(I.GT.KANF) GOTO 221
```

```
LAMVOR = 0.0
GOTO 222
```

```
221 LAMVOR = LAMBDA(I-1)
222 IF(GN.NE.GA.AND.FN.NE.FA) IT = 1
IF(GN.NE.GA) GOTO 230
```

```
C
C
C NORMALES WEITERFAHREN DES MONOCHROMATORS
C -----
```

```
IF(GN.EQ.1.OR.GN.EQ.2) DELTA = 50000.*(LAMBDA(I)-LAMVOR)
IF(GN.EQ.5) DELTA = 12500.*(LAMBDA(I)-LAMVOR)
WRITE(1,909)
IF(K.EQ.2) WRITE(1,920)
IF(K.EQ.1) WRITE(1,921)
IF(GN.EQ.1) WRITE(1,923)
IF(GN.EQ.2) WRITE(1,924)
IF(GN.EQ.5) WRITE(1,927)
IF(FN.EQ.2) WRITE(1,928)
IF(FN.EQ.3) WRITE(1,929)
IF(FN.EQ.4) WRITE(1,930)
IF(FN.EQ.5) WRITE(1,931)
IF(FN.EQ.6) WRITE(1,932)
WRITE(1,922) LAMBDA(I)
WRITE(1,900)
CALL WELLE(DELTA)
IF(IS.EQ.1) PAUSE
IS = 0
GOTO 250
```

```
C
C
C MASSNAHMEN BEI GITTER- UND ORDNUNGSWECHSEL
C -----
```

```
230 IF(IT.EQ.1) CALL FILTER(FN)
IF(I.EQ.KANF.AND.K.EQ.2) GOTO 231
IF(GA.EQ.1) DELTA = 50000.*LAMVOR
IF(GA.EQ.2) DELTA = 50000.*LAMVOR-73750.
IF(GA.EQ.5) DELTA = 12500.*LAMVOR
EMPFINDLICHKEIT : 5 V
BUFF(1) = '5'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '0'
BUFF(4) = 13
BUFF(5) = 10
CALL LOCKA(BUFF,5)
RESERVE : HISTAB
BUFF(1) = 'R'
BUFF(3) = 'Z'
```

```

CALL LOCKA(BUFF,5)
CALL NULLPK(DELTA)
251 WRITE(1,909)
    IF(K.EQ.2) WRITE(1,920)
    IF(K.EQ.1) WRITE(1,921)
    WRITE(1,922) LAMBDA(I)
    IF(GA.EQ.1.OR.GA.EQ.3) WRITE(1,902)
    IF(GA.EQ.2.OR.GA.EQ.4) WRITE(1,901)
    IF(GA.EQ.1) WRITE(1,910)
    IF(GA.EQ.2) WRITE(1,911)
    IF(GA.EQ.3) WRITE(1,914)
    IF(GN.EQ.1) WRITE(1,915)
    IF(GN.EQ.2) WRITE(1,916)
    IF(GN.EQ.3) WRITE(1,919)
    WRITE(1,909)
    GA = GN
    PAUSE
    IF(GN.EQ.1) DELTA = 50000.*LAMBDA(I)
    IF(GN.EQ.2) DELTA = 50000.*LAMBDA(I)-50000.
    IF(GN.EQ.3) DELTA = 12500.*LAMBDA(I)-23750.
    CALL WELLE(DELTA)

C
C  FILTEREINSTELLUNG
C  -----
250 IF(FN.EQ.FA) GOTO 280
    WRITE(1,909)
    IF(FA.EQ.2) WRITE(1,933)
    IF(FA.EQ.3) WRITE(1,934)
    IF(FA.EQ.4) WRITE(1,935)
    IF(FA.EQ.5) WRITE(1,936)
    IF(FA.EQ.6) WRITE(1,937)
    IF(FN.EQ.2) WRITE(1,938)
    IF(FN.EQ.3) WRITE(1,939)
    IF(FN.EQ.4) WRITE(1,940)
    IF(FN.EQ.5) WRITE(1,941)
    IF(FN.EQ.6) WRITE(1,942)
    WRITE(1,909)
    IF(IT.EQ.1) GOTO 280
    CALL FILTER(FN)
    FA = FN
C    IF(FN.EQ.4.) CALL WARTE(90.)
C    IF(FN.EQ.6.) CALL WARTE(90.)
C
C  MESSEN DES STRAHLS VOR DER APPARATUR
C  -----
280 IT = 0
    IS = 0
    FA = FN
C  ACHTUNG : SCHALTPUNKTE MUESSEN FUER ANDERE WELLENLAENGEN ANDERS
C            GELEGT WERDEN

```

```
IF(KEND.GT.2) GOTO 390
IF(I.EQ.1) GOTO 400
390 IF(I.EQ.4.OR.1.EQ.8.OR.1.EQ.9.OR.1.EQ.18.OR.1.EQ.24) GOTO 400
IF(I.EQ.KEND) GOTO 400
GOTO 401
```

C
C FILTERVOREINSTELLUNG
C

```
400 NOJA = 1
BUFF(1) = 'S'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '1'
IBER = 2
T = 10.
```

C
C WAHL DER AUSGANGSEMPFINDLICHKEIT UND DES FILTERS
C

```
IF(LAMBDA(I).GT.0.445) GOTO 319
BUFF(4) = '1'
GOTO 330
```

```
319 IF(LAMBDA(I).GT.0.470) GOTO 320
BUFF(4) = '0'
GOTO 330
```

```
320 IF(LAMBDA(I).GT.0.530) GOTO 321
BUFF(3) = '9'
GOTO 331
```

```
321 IF(LAMBDA(I).GT.0.940) GOTO 322
BUFF(3) = '9'
GOTO 331
```

```
322 IF(LAMBDA(I).GT.1.5) GOTO 3231
BUFF(4) = '0'
GOTO 330
```

```
3231 IF(LAMBDA(I).GT.1.7) GOTO 323
BUFF(4) = '0'
GOTO 330
```

```
323 IF(LAMBDA(I).GT.1.95) GOTO 3241
BUFF(4) = '0'
GOTO 330
```

```
3241 IF(LAMBDA(I).GT.2.15) GOTO 324
BUFF(3) = '9'
GOTO 331
```

```
324 IF(LAMBDA(I).GT.2.3) GOTO 3251
BUFF(4) = '0'
GOTO 330
```

```
3251 IF(LAMBDA(I).GT.2.75) GOTO 325
BUFF(4) = '0'
GOTO 330
```

```
325 BUFF(4) = '2'
330 BUFF(5) = 13
BUFF(6) = 1.
```

```

CALL LOCKA(BUFF,6)
GOTO 332
331  BUFF(4) = 13
      BUFF(5) = 10
      CALL LOCKA(BUFF,5)
332  BUFF(1) = 'R'
      BUFF(2) = ' '
      BUFF(3) = '0'
      BUFF(4) = 13
      BUFF(5) = 10
      CALL LOCKA(BUFF,5)

RELAISAUFRUF

BUFF(1) = 'T'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '5'
BUFF(4) = ':'
BUFF(5) = '1'
BUFF(6) = 13
BUFF(7) = 10
CALL LOCKA(BUFF,7)
CALL RELAIS(0)
CALL WARTE(3.)

EMPINDLICHKEITSABGLEICH

CALL EMPF(IBER,T)

ABFRAGEN DER AKTUELLEN EMPFINDLICHKEIT

BUFF(1) = 'S'
BUFF(2) = 13
BUFF(3) = 10
CALL LOCKE(BUFF,3,1,IBUF)
WAHL DER ZEITKONSTANTE UND DES LOCK-IN-FILTERS
BUFF(1) = 'R'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '0'
IF (IBUF.LT.9) BUFF(3) = '1'
IF (IBUF.LT.6) BUFF(3) = '2'
BUFF(4) = 13
BUFF(5) = 10
CALL LOCKA(BUFF,5)
BUFF(1) = 'T'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '5'
IF (IBUF.GT.8) BUFF(3) = '4'
IF (IBUF.GT.11) BUFF(3) = '3'
IF (IBUF.GT.13) BUFF(3) = '2'

```

```

BUFF(4) = ':'
BUFF(5) = '0'
BUFF(6) = 13
BUFF(7) = 10
CALL LOCKA(BUFF,7)

```

C
C
C
MESSUNG

```

IF(IBUF.LE.6) WRITE(1,973)
IF(IBUF.GT.6.AND.IBUF.LE.8) WRITE(1,965)
IF(IBUF.GT.8.AND.IBUF.LE.11) WRITE(1,956)
IF(IBUF.GT.11.AND.IBUF.LE.13) WRITE(1,963)
IF(IBUF.GT.13) WRITE(1,964)
IF(IBUF.LE.6) IL = 0
IF(IBUF.GT.6.AND.IBUF.LE.8) IL = 1
IF(IBUF.GT.8.AND.IBUF.LE.10) IL = 2
IF(IBUF.GT.10.AND.IBUF.LE.12) IL = 3
IF(IBUF.GT.12) IL = 4
CALL WERT(IL,MW,NW)

```

C
C
C
MASSNAHMEN BEI FEHLMESSUNG

```

IF(NFEHL.EQ.1) GOTO 4000
IF(MW.LT.-50.AND.NW.LT.16) GOTO 4000
NFEHL = 1
GOTO 400
4000 NFEHL = 0
WRITE(1,949) MW
REFN(INORM,K) = MW
WRITE(1,950) NW
SN(INORM,K) = NW+1
NHILF1 = SN(INORM,1)-1
NHILF2 = IFIX(REFN(INORM,1))
INORM = INORM+1
IF(K.EQ.2) WRITE(6,972) ICR,LAMBDA(I),NHILF2,NHILF1,MW,NW

```

C
C
C
C
C
C
MESSUNG DES REFLEKTIERTEN STRAHLS

RELISAUFBRUF

401 CALL RELAIS(1)

C
C
C
EINSTELLZEIT BEI RELAISUMSCHALTUNG

```

IF(NOJA.EQ.0) GOTO 4010
BUFF(1) = '1'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '5'
BUFF(4) = ':'

```

```

BUFF(5) = '1'
BUFF(6) = 13
BUFF(7) = 10
CALL LOCKA(BUFF,7)
CALL Warte(2.)
NOJA = 0
4010 BUFF(1) = 'S'
      BUFF(2) = ' '
      BUFF(3) = '1'
      PUFF(1) = 'R'
      PUFF(2) = ' '

C
C WAHL DER AUSGANGSEMPFINDLICHKEIT FUER KUPFER
C
      IF(K.EQ.1) GOTO 350
      IF(LAMBDA(I).GT.0.375) GOTO 361
      BUFF(4) = '2'
      PUFF(3) = '0'
      IR1 = 0
      IBER = 2
      T = 6.
      GOTO 370
361  IF(LAMBDA(I).GT.0.425) GOTO 362
      BUFF(4) = '0'
      PUFF(3) = '0'
      IR1 = 0
      IBER = 2
      T = 6.
      GOTO 370
362  IF(LAMBDA(I).GT.0.475) GOTO 363
      BUFF(3) = '9'
      PUFF(3) = '0'
      IR1 = 0
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
363  IF(LAMBDA(I).GT.0.600) GOTO 364
      BUFF(3) = '6'
      PUFF(3) = '1'
      IR1 = 1
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
364  IF(LAMBDA(I).GT.0.910) GOTO 365
      BUFF(3) = '6'
      PUFF(3) = '1'
      IR1 = 1
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375

```

```

365  IF(LAMBDA(I).GT.1.600) GOTO 366
      BUFF(3) = '5'
      PUFF(3) = '2'
      IRI = 2
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
366  IF(LAMBDA(I).GT.1.970) GOTO 367
      BUFF(3) = '5'
      PUFF(3) = '2'
      IRI = 2
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
367  IF(LAMBDA(I).GT.2.050) GOTO 368
      BUFF(3) = '5'
      PUFF(3) = '2'
      IRI = 2
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
368  IF(LAMBDA(I).GT.2.100) GOTO 3691
      BUFF(3) = '4'
      PUFF(3) = '2'
      IRI = 2
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
3691 IF(LAMBDA(I).GT.2.250) GOTO 3692
      BUFF(3) = '6'
      PUFF(3) = '1'
      IRI = 1
      IBER = 1
      T = 6.
      GOTO 375
3692 IF(LAMBDA(I).GT.2.750) GOTO 369
      BUFF(3) = '5'
      PUFF(3) = '2'
      IRI = 2
      IBER = 1
      T = 4.
      GOTO 375
369  BUFF(4) = '4'
      PUFF(3) = '0'
      IRI = 0
      IBER = 3
      T = 20.
370  BUFF(5) = 13
      BUFF(6) = 10
      CALL LOCKA(BUFF,6)

```

```
GOTO 380
375  BUFF(4) = 13
      BUFF(5) = 10
      CALL LOCKA(BUFF,5)
      GOTO 380
C
C  WAHL DER AUSGANGSEMPFINDLICHKEIT FUEER MESSPROBE
C
350  IF(I.GT.KANF) GOTO 351
      BUFF(4) = '0'
      BUFF(5) = 13
      BUFF(6) = 10
      KBER = 10
      CALL LOCKA(BUFF,6)
      GOTO 353
351  KL = I-1
      IF(I.NE.20) KBER = SS(KL,K)-2
C      IF(I.EQ.17) KBER = SS(KL,K)+1 I GEAENDERTE FILTER
C      IF(I.EQ.18) KBER = SS(KL,K)-4 I GEAENDERTE FILTER
      IF(I.EQ.20) KBER = SS(KL,K)
      CALL WORT(KBER)
C
C  FILTERWAHL FUEER EMPFINDLICHKEITSABGLEICH
C
353  PUFF(3) = '2'
      IF(KBER.GT.5) PUFF(3) = '1'
      IF(KBER.GT.8) PUFF(3) = '0'
      IR1 = 2
      IF(KBER.GT.5) IR1 = 1
      IF(KBER.GT.8) IR1 = 0
      IBER = 0
      IF(KBER.GT.5) IBER = 1
      IF(KBER.GT.8) IBER = 2
      IF(KBER.GT.11) IBER = 3
      IF(I.EQ.KANF) IBER = 2
      T = 8.
      IF(KBER.GT.8) T = 11.
      IF(KBER.GT.11) T = 18.
      IF(I.EQ.KANF) T = 15.
380  PUFF(4) = 13
      PUFF(5) = 10
      CALL LOCKA(PUFF,5)
C
C  EMPFINDLICHKEITSABGLEICH
C
360  CALL EMPF(IBER,T)
C
C  WAHL DER ZEITKONSTANTE UND DES LOCK-IN-FILTERS
C
      BUFF(1) = 'S'
```

```

BUFF(2) = 13
BUFF(3) = 10
CALL LOCKE(BUFF,3,1,IBUF)
IR2 = 2
IF(IBUF.GT.5) IR2 = 1
IF(IBUF.GT.9) IR2 = 0
BUFF(1) = 'R'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '2'
IF(IBUF.GT.5) BUFF(1) = '1'
IF(IBUF.GT.8) BUFF(3) = '0'
BUFF(4) = 13
BUFF(5) = 10
CALL LOCKA(BUFF,5)
IF(IR1.GT.IR2) CALL WART(5.)
BUFF(1) = 'T'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '6'
IF(IBUF.GT.5) BUFF(3) = '5'
IF(IBUF.GT.8) BUFF(3) = '4'
IF(IBUF.GT.10) BUFF(3) = '3'
IF(IBUF.GT.13) BUFF(3) = '2'
BUFF(4) = ' '
BUFF(5) = '0'
BUFF(6) = 13
BUFF(7) = 10
CALL LOCKA(BUFF,7)
IF(IBUF.LE.5) WRITE(1,978)
IF(IBUF.GT.5.AND.IBUF.LE.8) WRITE(1,965)
IF(IBUF.GT.8.AND.IBUF.LE.10) WRITE(1,956)
IF(IBUF.GT.10.AND.IBUF.LE.13) WRITE(1,963)
IF(IBUF.GT.13) WRITE(1,964)
IL = 0
IF(IBUF.GT.5) IL = 1
IF(IBUF.GT.8) IL = 2
IF(IBUF.GT.10) IL = 3
IF(IBUF.GT.13) IL = 4
CALL WERT(IL,MW,NW)

```

C
C
C

MASSNAHME BEI FEHLMESSUNG

```

IF(NFEHL.EQ.1) GOTO 4011
IF(MW.GT.50.AND.NW.LT.16) GOTO 4011
NFEHL = 1
GOTO 401
4011 NFEHL = 0
WRITE(1,971) MW
WRITE(1,950) NW
IF(K.EQ.1) MWS(I) = MW
SS(I,K) = NW+1

```

```

NHILF = SS(I,1)-1
IF(K.EQ.2) WRITE(6,974) ICR,LAMBDA(I),MWS(I),NHILF,MW,NW
REFS(I,K) = FLOAT(MW)*SE(NW+1)
IF(K.EQ.1) GOTO 200

```

```

C
C ERSTE ABSCHAETZUNG DES REFLEXIONSGRADES
C

```

```

RHILF = REFS(I,2)
IF(RHILF.LT.1E-7) GOTO 200
RGR = REFS(I,1)/REFS(I,2)
WRITE(1,968) RGR
200 CONTINUE

```

```

C
C MASSNAHMEN NACH DEM VERMESSSEN
C

```

```

C -----
C EMPFINDLICHKEIT : 5 V
C
BUFF(1) = 'S'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '0'
BUFF(4) = 13
BUFF(5) = 10
CALL LOCKA(BUFF,5)
C RESERVE : HISTAB
C
BUFF(1) = 'R'
BUFF(3) = '2'
CALL LOCKA(BUFF,5)
IF(GN.EQ.1) DELTA = 50000.*LAMBDA(I)
IF(GN.EQ.2) DELTA = 50000.*LAMBDA(I)-50000.
IF(GN.EQ.5) DELTA = 12500.*LAMBDA(I)
CALL NULLPK(DELTA)
WRITE(1,909)
IF(K.EQ.1) WRITE(1,903)
IF(K.EQ.2) WRITE(1,955)
WRITE(1,909)
IS = 1
100 CONTINUE

```

```

C
C NORMIERUNGSFAKTOREN
C

```

```

C -----
C IEND = 1
C IF(KEND.GT.6) IEND = 2
C IF(KEND.GT.16) IEND = 3
C DO 201 I=1,IEND
C   IF(I.EQ.1) I1 = 1
C   IF(I.EQ.1) I2 = 2
C   MESSPROBE
C   N1 = SN(I1,1)
C   N2 = SN(I2,1)
C   CU-REFERENZ
C   N3 = SN(I1,2)

```

```

      N4 = SN(I2,2)
C     ABSICHERUNG GEGEN FALSCH E NORMIERUNGSFAKTOREN
      RDIV1 = REFN(I1,2)*SE(N3)
      RDIV2 = REFN(I2,2)*SE(N4)
      IF(RDIV1.NE.0.) GOTO 2010
      RNOR1 = 1.
      GOTO 2011
2010  RNOR1 = REFN(I1,1)*SE(N1)/RDIV1
2011  IF(RDIV2.NE.0.) GOTO 2012
      RNOR2 = 1.
      GOTO 2013
2012  RNOR2 = REFN(I2,1)*SE(N2)/RDIV2
2013  IF(RNOR1.LT.0.2.OR.RNOR1.GT.5.0) RNOR1 = 1.
      IF(RNOR2.LT.0.2.OR.RNOR2.GT.5.0) RNOR2 = 1.
      RNORM(I) = 0.5*(RNOR1+RNOR2)
      I1 = I1+2
      I2 = I2+2
201  CONTINUE
C
C     NORMIERUNG DES SIGNALS
C     -----
      DO 202 I=KANF,KEND
      IF(I.GT.8) GOTO 203
      R = 1./RNORM(1)
      GOTO 205
203  IF(I.GT.19) GOTO 204
      R = 1./RNORM(2)
      GOTO 205
204  R = 1./RNORM(3)
205  REFS(I,1) = R*REFS(I,1)/REFS(I,2)
202  CONTINUE
C
C     WELLENLAENGENSCHLEIFE ZUR AUFBEREITUNG
C     -----
      WRITE(1,957)
      WRITE(1,958)
      WRITE(1,905)
      WRITE(1,961)
      WRITE(1,962)
      WRITE(6,979) ICR
      WRITE(6,980) ICR
      WRITE(6,982) ICR
      WRITE(6,983) ICR
      WRITE(6,981) ICR
      DO 300 K=KANF,KEND
C
C     AUFSUCHEN IM RASTER
C     -----
      LEND = LALE-1
      DO 450 I=1,LEND
```

```

IF(LACU(I).LE.LAMBDA(K).AND.LAMBDA(K).LE.LACU(I+1)) IL = I
450 CONTINUE
C
C WINKELSCHLEIFE ZUR AUFBEREITUNG
C -----
TEND = TALE-1
DO 500 I=1,TEND
IF(THCU(I).LE.THET.AND.THET.LE.THCU(I+1)) IT = I
500 CONTINUE
M1 = (RCU(IL+1,IT)-RCU(IL,IT))/(LACU(IL+1)-LACU(IL))
M2 = (RCU(IL+1,IT+1)-RCU(IL,IT))/(LACU(IL+1)-LACU(IL))
GT1 = (THET-THCU(IT))/(THCU(IT)+THCU(IT+1))
GT2 = (THCU(IT+1)-THET)/(THCU(IT)+THCU(IT+1))
M = GT1*M1+GT2*M2
M3 = (RCU(IL,IT+1)-RCU(IL,IT))/(THCU(IT+1)-THCU(IT))
RIPOL = RCU(IL,IT)+M*(LAMBDA(K)-LACU(IT))
+/(LACU(IT)+LACU(IT+1))
R1 = REFS(K,1)
R2 = R1*RIPOL
R3 = R1*RKOR
R4 = R2*RKOR
IF(R1.LT.0..OR.R1.GT.2.) R1 = 0.
IF(R2.LT.0..OR.R2.GT.2.) R2 = 0.
IF(R3.LT.0..OR.R3.GT.2.) R3 = 0.
IF(R4.LT.0..OR.R4.GT.2.) R4 = 0.
WRITE(1,904) LAMBDA(K),R1,R2,R3,R4
WRITE(6,984) ICR,LAMBDA(K),R1,R2,R3,R4
300 CONTINUE
901 FORMAT(1X,'I GITTERWECHSEL I')
902 FORMAT(1X,'I ORDNUNGSWECHSEL I')
903 FORMAT(1X,'I PROBENWECHSEL I')
904 FORMAT(1X,F5.3,14X,4(F5.3,5X))
905 FORMAT(1X,'WELLENLAENGE',8X,'R1',8X,'R2',8X,'R3',8X,'R4')
906 FORMAT(F4.0)
907 FORMAT(1X,'EINFALLSWINKEL IN GRAD ?')
908 FORMAT(1X,F7.4,I10)
909 FORMAT(1X,'=====')
910 FORMAT(1X,'I ALTES GITTER : 600L/MM, 1.ORDNUNG I')
911 FORMAT(1X,'I ALTES GITTER : 600L/MM, 2.ORDNUNG I')
914 FORMAT(1X,'I ALTES GITTER : 150L/MM, 1.ORDNUNG I')
915 FORMAT(1X,'I NEUES GITTER : 600L/MM, 1.ORDNUNG I')
916 FORMAT(1X,'I NEUES GITTER : 600L/MM, 2.ORDNUNG I')
919 FORMAT(1X,'I NEUES GITTER : 150L/MM, 1.ORDNUNG I')
920 FORMAT(1X,'I KUPFER-REFERENZ I')
921 FORMAT(1X,'I MESSPROBE I')
922 FORMAT(1X,'I WELLENLAENGE : ',F6.3,' MIKROMETER I')
923 FORMAT(1X,'I GITTER : 600L/MM, 1.ORDNUNG I')
924 FORMAT(1X,'I GITTER : 600L/MM, 2.ORDNUNG I')
927 FORMAT(1X,'I GITTER : 150L/MM, 1.ORDNUNG I')
928 FORMAT(1X,'I FILTER : KANTE = 280 NM I')

```

```

929  FORMAT(1X,'I      FILTER : KANTE = 455 NM      I')
930  FORMAT(1X,'I      FILTER : KANTE = 830 NM      I')
931  FORMAT(1X,'I      FILTER : KANTE = 1050 NM     I')
932  FORMAT(1X,'I      FILTER : KANTE = 1650 NM     I')
933  FORMAT(1X,'I ALTES FILTER : KANTE = 280 NM     I')
934  FORMAT(1X,'I ALTES FILTER : KANTE = 455 NM     I')
935  FORMAT(1X,'I ALTES FILTER : KANTE = 830 NM     I')
936  FORMAT(1X,'I ALTES FILTER : KANTE = 1050 NM    I')
937  FORMAT(1X,'I ALTES FILTER : KANTE = 1650 NM    I')
938  FORMAT(1X,'I NEUES FILTER : KANTE = 280 NM     I')
939  FORMAT(1X,'I NEUES FILTER : KANTE = 455 NM     I')
940  FORMAT(1X,'I NEUES FILTER : KANTE = 830 NM     I')
941  FORMAT(1X,'I NEUES FILTER : KANTE = 1050 NM    I')
942  FORMAT(1X,'I NEUES FILTER : KANTE = 1650 NM    I')
943  FORMAT(1X,'I      MESSVORBEREITUNG             I')
944  FORMAT(1X,'I      PROGRAMM ZUR REFLEXIONSGRAD-  I')
945  FORMAT(1X,'NUMMER DER ERSTEN WELLENLAENGE ?')
946  FORMAT(1X,'NUMMER DER LETZTEN WELLENLAENGE ?')
947  FORMAT(I2)
948  FORMAT(1X,'I      MESSUNG                        I')
949  FORMAT(1X,'INTEGERWERT DES NORMIERUNGSEDEKTORS ',I5)
950  FORMAT(1X,'EMPFINDLICHKEITSSTUFE DABEI          ',I5)
951  FORMAT(1X,'INTEGERWERT DES SIGNALDEKTORS        ',I5)
952  FORMAT(1X,'GITTER 1 EINSETZEN !')
953  FORMAT(1X,'EINSTELLEN DER PHASE')
954  FORMAT(1X,'EINSTELLEN DES OFFSET')
955  FORMAT(1X,'I      ENDE DER MESSUNG                I')
956  FORMAT(1X,'ZEITKONSTANTE : 1SEC')
957  FORMAT(1X,'R1 = REFLEXIONSGRAD FUER RCU = 1.00')
958  FORMAT(1X,'R2 = REFLEXIONSGRAD FUER BERECHNETES RCU')
959  FORMAT(1X,'KORREKTURFAKTOR WEGEN DIFFUSER REFLEXION ?')
960  FORMAT(F7.3)
961  FORMAT(1X,'R3 = R1, DIFFUS KORRIGIERT')
962  FORMAT(1X,'R4 = R2, DIFFUS KORRIGIERT')
963  FORMAT(1X,'ZEITKONSTANTE : 3 SEC')
964  FORMAT(1X,'ZEITKONSTANTE : 10 SEC')
965  FORMAT(1X,'ZEITKONSTANTE : 300 MSEC')
966  FORMAT(1X,'FUELLFAKTOR DES CERMETS ?')
967  FORMAT(F3.2)
968  FORMAT(1X,'UNGEFAEHRER REFLEXIONSGRAD = ',F5.3)
970  FORMAT(A1,1X,'LAMBDA',8X,'MESSPROBE',17X,'REFERENZ')
973  FORMAT(A1,1X,11X,'NORM',7X,'SIGNAL',9X,'NORM',7X,'SIGNAL')
972  FORMAT(A1,1X,F4.2,2(3X,I6,'/',I2,3X,'-----'))
971  FORMAT(A1,1X,F4.2,2(3X,I6,'/',I2,3X,'-----'))
975  FORMAT(A1,21X,I2,'% - CERMET')
976  FORMAT(A1,21X,'=====')
977  FORMAT(A1,21X,'PHI = ',F4.0,1X,'GRAD')
978  FORMAT(1X,'ZEITKONSTANTE : 100 MSEC')
979  FORMAT(A1,1X,'R1 = REFLEXIONSGRAD FUER RCU = 1.00')
980  FORMAT(A1,1X,'R2 = REFLEXIONSGRAD FUER BERECHNETES RCU')

```

```
981  FORMAT(A1,1X,"WELLENLAENGE",8X,"R1",8X,"R2",8X,"R3",8X,"R4")
982  FORMAT(A1,1X,"R3 = R1, DIFFUS KORRIGIERT")
983  FORMAT(A1,1X,"R4 = R2, DIFFUS KORRIGIERT")
984  FORMAT(A1,1X,F5.3,14X,4(F5.3,5X))
      ENDFILE 6
      END
```

```

SUBROUTINE INKA
LETZTE AENDERUNG : 17.7.84
INITIALISIERUNG DER ECB-KARTEN
CALL INITI(176)
CALL INIRTC(144)
CALL IPI00(192,0)
CALL PID00B(192,0,0,0)
END

SUBROUTINE OFFSET(OURW,OURS)
LETZTE AENDERUNG : 29.11.84
BESTIMMUNG DES DETEKTOROFFSETS
OURW : OFFSETWERT, OURS : MESSBEREICH
INTEGER*1 BUFF(7),PUFF(7)
INTEGER*2 OURW(2),OURS(2)
WRITE(1,900)
CALL FILTER(1)
WRITE(1,904)
LOCK-IN-FILTER
AUSGANGSEMPFINDLICHKEIT
BUFF(1) = 'S'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '1'
BUFF(4) = '3'
BUFF(5) = 10
BUFF(6) = 10
CALL LOCKA(BUFF,6)
LOCK-IN-FILTERWAHL
BUFF(1) = 'R'
BUFF(3) = '1'
BUFF(4) = 13
BUFF(5) = 10
CALL LOCKA(BUFF,5)
EMPFINDLICHKEITSGRENZE
BUFF(1) = 'L'
BUFF(3) = '1'
BUFF(4) = '7'
BUFF(5) = 10
BUFF(6) = 10
CALL LOCKA(BUFF,6)
CALL RELAIS(1)
CALL WART(5.)
PUFF(1) = 'T'
PUFF(2) = ' '
PUFF(3) = '4'
PUFF(4) = '1'
PUFF(5) = '1'
PUFF(6) = 10
PUFF(7) = 10
CALL LOCKA(PUFF,7)
```

```

BUFF(1) = 'A'
BUFF(2) = '1'
BUFF(3) = ' '
BUFF(4) = '1'
BUFF(5) = 13
BUFF(6) = 10
CALL LOCKA(BUFF,6)
CALL WARTE(30.)
BUFF(4) = '0'
CALL LOCKA(BUFF,6)
PUFF(3) = '2'
PUFF(5) = '0'
CALL LOCKA(PUFF,7)
CALL WERT(4,MW,NW)
WRITE(1,901) MW
WRITE(1,902) NW
IND = 1
OURW(IND) = MW
OURS(IND) = NW+1
PUFF(3) = '4'
PUFF(5) = '0'
CALL LOCKA(PUFF,7)
BUFF(1) = 'R'
BUFF(2) = ' '
BUFF(3) = '0'
BUFF(4) = 13
BUFF(5) = 10
CALL LOCKA(BUFF,5)
BUFF(1) = 'A'
BUFF(2) = '1'
BUFF(3) = ' '
BUFF(4) = '1'
BUFF(5) = 13
BUFF(6) = 10
CALL LOCKA(BUFF,6)
CALL WARTE(20.)
BUFF(4) = '0'
CALL LOCKA(BUFF,6)
PUFF(3) = '2'
PUFF(5) = '0'
CALL LOCKA(PUFF,7)
CALL WERT(4,MW,NW)
WRITE(1,901) MW
WRITE(1,902) NW
IND = 2
OURW(IND) = MW
OURS(IND) = NW+1
900  FORMAT(IX,'OFFSET-MESSUNG')
901  FORMAT(IX,'GROESSE DES OFFSET',I6)
902  FORMAT(IX,'BEREICH DABEI',I6)
```

```

904  FORMAT(1X,"SIGNALDETEKTOR")
      RETURN
      END

C
C  SUBROUTINE WERT(IL,M,N)
C  EINZUG DER MESSWERTE
C  LETZTE AENDERUNG : 25.03.85
C  IL : ZEIT FUER DIE MESSUNG, M : MESSWERT, N : MESSBEREICH
      INTEGER*1 BUFF(7)
      IF(IL.EQ.0) DIFF = 7.
      IF(IL.EQ.1) DIFF = 6.
      IF(IL.EQ.2) DIFF = 15.
      IF(IL.EQ.3) DIFF = 70.
      IF(IL.EQ.4) DIFF = 60.
C  IL = 0 FUER T = 100 MSEC
C  IL = 1 FUER T = 300 MSEC
C  IL = 2 FUER T = 1 SEC
C  IL = 3 FUER T = 5 SEC
C  IL = 4 FUER T = 10 SEC
      IF(IL.EQ.0) CALL WARTE(2.)
      IF(IL.EQ.1) CALL WARTE(5.)
      IF(IL.EQ.2) CALL WARTE(10.)
      IF(IL.EQ.3) CALL WARTE(12.)
      IF(IL.EQ.4) CALL WARTE(20.)
      CALL ZPUNKT(R1)
      IW2 = 0
110  CALL WARTE(DIFF/6.)
      IW1 = IW2
      BUFF(1) = 'Q'
      BUFF(2) = '1'
      BUFF(3) = 13
      BUFF(4) = 10
      CALL LOCKE(BUFF,4,1,IW2)
      S = ABS(FLOAT(IW2-IW1)/FLOAT(IW2))
      IF(S.LT.0.010) GOTO 100
      CALL ZPUNKT(R2)
      DIFF2 = DIFF/2.
      IF((R2-R1).GE.DIFF2) GOTO 100
      GOTO 110
100  M = IW2
      BUFF(1) = 'S'
      BUFF(2) = 13
      BUFF(3) = 10
      CALL LOCKE(BUFF,3,1,N)
      RETURN
      END

C
C  SUBROUTINE WORT(IK)
C  LETZTE AENDERUNG : 09.5.85
C  AUSGABE DER EMPFINDLICHKEITSSTUFE AN DEN LOCK-IN

```

```
INTEGER*1 BUFF(6)
INTEGER*2 IK,I,K
BUFF(1) = '5'
BUFF(2) = ' '
I = IK
K = 0
IF(I.LT.20) GOTO 100
BUFF(3) = '2'
I = I-20
K = 1
GOTO 110
100 IF(I.LT.10) GOTO 110
BUFF(3) = '1'
I = I-10
K = 1
110 IF(I.EQ.9) BUFF(K+3) = '9'
IF(I.EQ.8) BUFF(K+3) = '8'
IF(I.EQ.7) BUFF(K+3) = '7'
IF(I.EQ.6) BUFF(K+3) = '6'
IF(I.EQ.5) BUFF(K+3) = '5'
IF(I.EQ.4) BUFF(K+3) = '4'
IF(I.EQ.3) BUFF(K+3) = '3'
IF(I.EQ.2) BUFF(K+3) = '2'
IF(I.EQ.1) BUFF(K+3) = '1'
IF(I.EQ.0) BUFF(K+3) = '0'
BUFF(K+4) = 13
BUFF(K+5) = 10
IF(K.EQ.0) CALL LOCKA(BUFF,5)
IF(K.EQ.1) CALL LOCKA(BUFF,6)
RETURN
END
```

```
C
SUBROUTINE EMPF(ITIME,RTIME)
C LETZTE AENDERUNG : 27.02.85
C EINSTELLEN DER BESTEN EMPFINDLICHKEIT
C ITIME : ZEITKONSTANTE, RTIME : WARTEZEIT
INTEGER*1 PUFF1(7),PUFF2(6)
PUFF1(1) = 'T'
PUFF1(2) = ' '
IF(ITIME.EQ.0) PUFF1(3) = '7'
IF(ITIME.EQ.1) PUFF1(3) = '6'
IF(ITIME.EQ.2) PUFF1(3) = '5'
IF(ITIME.EQ.3) PUFF1(3) = '4'
C ITIME = 0 FUER T = 30 MSEC
C ITIME = 1 FUER T = 100 MSEC
C ITIME = 2 FUER T = 300 MSEC
C ITIME = 3 FUER T = 1 SEC
PUFF1(4) = ':'
PUFF1(5) = '1'
PUFF1(6) = 13
```

```
PUFF1(7) = 10
CALL LOCKA(PUFF1,7)
PUFF2(1) = 'A'
PUFF2(2) = '1'
PUFF2(3) = ' '
PUFF2(4) = '1'
PUFF2(5) = 13
PUFF2(6) = 10
CALL LOCKA(PUFF2,6)
CALL Warte(RTIME)
PUFF2(4) = '0'
CALL LOCKA(PUFF2,6)
RETURN
END
```

```
C
SUBROUTINE LOCKA(ABUFF,N)
C   LETZTE AENDERUNG : 14.03.84
C   AUSGABE VON KOMMANDOS AN DEN LOCK-IN
  INTEGER*1 ABUFF(N),HBUFF(1)
  HBUFF(1) = 20
  C   SETZEN DER ZEITGRENZE
  CALL STOT(5,NFLG)
  C   FRAGEN NACH EMPFANGSBEREITSCHAFT
  CALL STATS(I)
  IF(I.GT.99) CALL Warte(1.)
  C   SENDEN
  CALL WRITE(ABUFF(1),N,41)
  IF(NFLG.EQ.1) GOTO 100
  GOTO 110
  C   WARTESCHLEIFE
100  CALL MSG(HBUFF(1),1)
  CALL Warte(2.)
  GOTO 200
110  KS = 0
  DO 200 K=1,5000
  KS = KS+1
200  CONTINUE
  RETURN
  END

C
SUBROUTINE LOCKE(ABUFF,N,NWORD,IBUF)
C   LETZTE AENDERUNG : 14.03.84
C   ROUTINE ZUM DATENEINZUG VOM LOCK-IN
  INTEGER*1 EBUFF(40),ABUFF(N),HBUFF(1)
  INTEGER*2 IBUF(NWORD)
  DATA EBUFF /40*0/
  HBUFF(1) = 20
  C   SETZEN DER ZEITGRENZE
  CALL STOT(5,NFLG)
  C   EMPFANGSBEREITSCHAFT
```

```

CALL STATS(I)
IF(I.GT.99) CALL WARTE(1.)
C   SENDEBEFEHL
CALL WRITE(ABUFF(1),N,41)
C   SENDEBEREITSCHAFT
CALL STATL(I)
IF(I.GT.99) CALL WARTE(1.)
C   LESEN
CALL READ(EBUFF(1),2,0.73.NCHR)
C   DECODIEREN
CALL ASCBN(EBUFF,IBUF,NWORD)
IF(NFLG.EQ.1) GOTO 100
GOTO 110
100  CALL MSG(HBUFF(1),1)
CALL WARTE(2.)
GOTO 200
110  KS = 0
DO 200 K=1,5000
KS = KS+1
200  CONTINUE
END

C
SUBROUTINE STATS(I)
LETZTE AENDERUNG : 29.6.84
C   ABFRAGEN DES STATUS FUER DIE EMPFANGSBEREITSCHAFT
DIMENSION N(8)
DATA N /8*0/
I = 0
100  CALL SPOLL(9,NSTAT)
I = I+1
IF(I.GT.99) GOTO 110
IF(NSTAT.LT.128) GOTO 120
NSTAT = NSTAT-128
N(1) = 1
120  IF(NSTAT.LT.64) GOTO 130
NSTAT = NSTAT-64
N(2) = 1
130  IF(NSTAT.LT.32) GOTO 140
NSTAT = NSTAT-32
N(3) = 1
140  IF(NSTAT.LT.16) GOTO 150
NSTAT = NSTAT-16
N(4) = 1
150  IF(NSTAT.LT.8) GOTO 160
NSTAT = NSTAT-8
N(5) = 1
160  IF(NSTAT.LT.4) GOTO 170
NSTAT = NSTAT-4
N(6) = 1
170  IF(NSTAT.LT.2) GOTO 180

```

```

      NSTAT = NSTAT-2
      N(7) = 1
180    IF(NSTAT.EQ.1) N(8) = 1
      IF(N(8).NE.1.OR.N(3).NE.1) GOTO 100
110    RETURN
      END

C
      SUBROUTINE STATL(I)
C      LETZTE AENDERUNG : 29.6.84
C      ABFRAGE DES STATUS ZUR SENDEBEREITSCHAFT
      I = 0
100    CALL SPOLL(9,NSTAT)
      I = I+1
      IF(I.GT.99) GOTO 110
      IF(NSTAT.LT.128) GOTO 100
110    RETURN
      END

C
      SUBROUTINE WARTE(DIFF)
C      LETZTE AENDERUNG : 27.02.85
C      DEFINIERTE WARTEZEIT
C      DIFF : WARTEZEIT
      IF(DIFF.LT.1.) DIFF = 1.
      CALL ZPUNKT(RTO)
C      WARTESCHLEIFE
100    K = 0
      DO 110 I=1,10
      K = K+1
110    CONTINUE
      CALL ZPUNKT(RT)
      IF((RT-RTO).LT.DIFF) GOTO 100
      RETURN
      END

C
      SUBROUTINE ZPUNKT(RT)
C      LETZTE AENDERUNG : 2.7.84
C      ABFRAGE DER ZEIT
C      RT : ZEITPUNKT
      INTEGER*2 HRS,MIN,SEC
      CALL ZEIT(144,SEC,MIN,HRS)
      RT = 3600*HRS+60*MIN+SEC
      RETURN
      END

C
      SUBROUTINE NULLPK(DELTA)
C      LETZTE AENDERUNG : 30.7.84
C      ANFAHREN DES MONOCHROMATORNULLPUNKTES
      DELTA = DELTA+500.
      CALL MOTOR(DELTA,1,1)
      KS = 0
```

DO 100 K=1,10000

KS = KS+1

100 CONTINUE

CALL MOTOR(500.,0,2)

RETURN

END

C

SUBROUTINE WELLE(Delta)

LETZTE AENDERUNG : 30.7.84

C ANFAHREN EINER WELLENLAENGE

CALL MOTOR(Delta,0,1)

RETURN

END

C

SUBROUTINE MOTOR(SW,RI,GESCHW)

C LETZTE AENDERUNG : 30.7.84

C BEWEGEN DES MONOCHROMATORSCHRITTMOTORS

INTEGER*2 RI,GESCHW

IF(RI.EQ.1) GOTO 100

CALL PI001(192,0,1,1)

GOTO 110

100 CALL PI001(192,0,1,0)

110 WART = 0.

SSW = 0.

125 IF(SSW.GT.SW) GOTO 120

CALL PI001(192,0,2,1)

DO 130 IB=1,GESCHW

WART = WART+1.

130 CONTINUE

CALL PI001(192,0,2,0)

DO 140 IB=1,GESCHW

WART = WART+1.

140 CONTINUE

C WRITE(1,901) SSW

SSW = SSW+1.

GOTO 125

901 FORMAT(1X,F6.0)

120 RETURN

END

C

SUBROUTINE FILTER(I)

C LETZE AENDERUNG : 8.3.85

C STEUERUNG DER KANTENFILTER

DIMENSION NF(3,8)

DATA NF /1,0,1,1,1,0,1,1,1,0,0,0,0,0,1,0,1,0,0,1,1,1,0,0/

N1 = NF(1,I)

N2 = NF(2,I)

N3 = NF(3,I)

CALL PI001(192,0,3,N3)

CALL PI001(192,0,4,N2)

```
CALL F1001(192,0,5,N1)  
RETURN  
END
```

```
C  
C  
C  
SUBROUTINE RELAIS(I)  
LETZTE AENDERUNG : 6.7.84  
STEUERUNG DES BNC-RELAIS  
CALL F1001(192,0,6,I)  
RETURN  
END
```

10. Literaturverzeichnis

- [1] W. J. ANDERSON, W. N. HANSEN, Proceedings of Photo Optical Instrumentation Engineers 276(1981)214-221
- [2] AIRCO, Electron Beam Technology, Firmenschrift, Berkeley California 1972
- [3] N. ALEXANDER, C. W. BATES jr., Solid State Communications 51,5(1984)331-333
- [4] M. v. ARDENNE, Tabellen zur angewandten Physik, Berlin 1964
- [5] M. ARNOLD, P. BUSSEMER, phys. stat. sol. b 134(1986)K43-K45
- [6] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, Solid State Physics, Philadelphia 1981
- [7] E. BAUER, Vacuum 22,11(1972)539-552
- [8] R. BEHRISCH, Sputtering by Ion Bombardement, Vol. I, Berlin 1981
- [9] R. BEHRISCH, Sputtering by Ion Bombardement, Vol. II, Berlin 1983
- [10] C. BENNDORF, B. EGERT, G. KELLER, F. THIEME, Surf. Sci. 74(1978)216-228
- [11] A. BENNINGHOVEN, Z. Physik 230(1970)403
- [12] BERGMANN-SCHAEFER, Bd. 3, Optik, Berlin 1978
- [13] J. BERNASCONI, Phys. Rev. 7,8(1973)2252-2260
- [14] J. BERNASCONI, H. S. WIESMANN, Phys. Rev. B 13,3(1976)1131-1139
- [15] R. BLANK, Dissertation, Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München 1977
- [16] M. S. BLOIS jr., M. L. RIESER jr., J. Appl. Phys. 25,3 (1954) 338-340
- [17] H. BÖHME, Optik 62,1(1982)27-38
- [18] V. L. BONCH-BRUEVICH, A. G. MIRONOV, Opt. Spectrosc. (USSR) 56,4(1984)420-423
- [19] M. BORN, E. WOLF, Principles of Optics, Oxford 1980

- [20] G. BOSI, F. E. GIROUARD, V. VAN TRUONG,
J. Appl. Phys. **53**,1(1982)648-654
- [21] W. BRÜNGER, Vacuum **30**,3(1980)125-127
- [22] D. A. G. BRUGGEMAN, Annalen der Physik **24**(1935)636-679
- [23] R. W. COHEN, G. D. CODY, B. ABELES,
Phys. Rev. B **8**,8 (1973) 3689-3701
- [24] H. G. CRAIGHEAD, R. A. BUHRMAN,
Appl. Phys. Lett. **31**,7 (1977) 423-425
- [25] K. D. CUMMINGS, J. C. GARLAND, D. B. TENNER,
Phys. Rev. B **30**,8(1984)4170-4182
- [26] P. D. DAVIDSE, L. I. MAISSEL,
J. Vac. Sci. Technol. **4**(1967)33-36
- [27] L. E. DAVIS, N. C. McDONALD, P. W. PALMBERG,
G. E. RIACH, R. E. WEBER, Handbook of Auger Electron
Spectroscopy, Eden Prairie Minnesota 1978
- [28] W. T. DOYLE, Phys. Rev. **111**,4(1958)1067-1072
- [29] R. H. DOREMUS, J. Appl. Phys. **37**,7(1966)2775-2781
- [30] dtv-Lexikon der Physik, Bd. 8, S. 21f (Beitrag
von G. HETTNER) München 1971
- [31] DUBBEL,
Taschenbuch für den Maschinenbau, Berlin 1970
- [32] E. ERBEN, BMFT-Forschungsbericht T84-033, Feb. 1984
- [33] G. ERTL, J. KÜPPERS, Low Energy Electron Diffraction
and Surface Chemistry, Weinheim 1974
Weinheim 1974
- [34] D. EVANS, Phys. Rev. B **32**,6(1985)4169-4177
- [35] B. U. FELDERHOF, G. W. FORD, E. G. D. COHEN,
Journal of Statistical Physics **33**,2(1983)241-260
- [36] U. FRANK, elektro-anzeiger **35**,13(1982)17-20 und
35,15/16(1982)37-40
- [37] J. FRICKE, W. BORST, Energie, München 1984
- [38] R. GANS, Annalen der Physik **37**(1912)881-900
- [39] F. GARNICH, Diplomarbeit, Lehrstuhl Prof. Sizmann,
Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität
München 1985

- [40] C. G. GRANDQVIST, O. HUNDERI,
J. Appl. Phys. **50**,2(1979)1058-1065
- [41] C. G. GRANDQVIST, O. HUNDERI,
Phys. Rev. **18**,6(1978)2897-2906
- [42] C. G. GRANDQVIST, O. HUNDERI,
Z. f. Physik B **30**(1978)47-51
- [43] C. G. GRANDQVIST, O. HUNDERI,
Phys. Rev. B **16**,4(1977)1353-1358
- [44] C. G. GRANDQVIST, G. A. NIKLASSON,
Appl. Phys. Lett. **31**,10(1977)665-666
- [45] R. GROTH, phys. stat. sol. **14**(1966)69-75
- [46] G. A. GUKHMAN, M. M. KOLTUN,
Geliotekhnika **19**,4 (1983) 43-45
- [47] P. M. HALL, J. M. MORABITO,
Surf. Sci. **83**(1979)391-405
- [48] W. HAMPE, Z. f. Physik **152**(1958)470-494
- [49] O. S. HEAVENS,
Optical Properties of Thin Films, New York 1965
- [50] K. HEINLOTH, Energie, Stuttgart 1983
- [51] S. P. HEYN, Praktikumsarbeit, Lehrstuhl Prof. Sizmann,
Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität
München 1985
- [52] L. HOLLAND,
Vacuum Deposition of Thin Films, London 1956
- [53] O. HUNDERI, Phys. Rev. B **7**,8(1973)3419-3429
- [54] J. D. JACKSON,
Classical Electrodynamics, New York 1975
- [55] J. F. JAMES, R. S. STERNBERG,
The Design of Optical Spectrometers, London 1969
- [56] J. A. JAMIESON, R. H. McFEE, G. N. PLASS,
R. G. GRUBE, R. G. RICHARDS,
Infrared Physics and Engineering, New York 1963
- [57] P. B. JOHNSON, R. W. CHRISTY,
Phys. Rev. B **6**,12 (1972) 4370-4379
- [58] K. S. KIM, W. E. BAITINGER, J. W. AMY, N. WINOGRAD,
J. Electron Spectr. Rel. Phen. **5**(1974)351-367

- [59] Z. KNITTL, Optics of Thin Films, London 1976
- [60] C. KITTEL,
Einführung in die Festkörperphysik, München 1976
- [61] G. KORTÜM,
Reflectance Spectroscopy, Berlin 1969
- [62] G. KORTÜM, Kolorimetrie, Photometries und
Spektrometrie, Berlin 1962
Berlin 1962
- [63] R. LANDAUER, J. Appl. Phys. 23,7(1952)779-784
- [64] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Optische Konstanten, Bd. II,
8. Teil, Berlin 1962
- [65] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Halbleiter, Bd. III, Teil 17c
Berlin 1984
- [66] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Metalle : Elektrische Transport-
phänomene, Bd. 15b, Neue Serie, S.210-375, Berlin 1985
- [67] P. LECHNER, Diplomarbeit, Lehrstuhl Prof. Sizmann,
Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität
München 1983
- [68] A. LIEBSCH, P. V. GONZALEZ,
Phys. Rev. B 29,12(1984)6907-6920
- [69] J. C. MAXWELL-GARNETT, Phil. Trans. Roy. Soc. London
203(1904)385-420
- [70] J. C. MAXWELL-GARNETT, Phil. Trans. Roy. Soc. London
205(1906)237-288
- [71] J. MATZ, Diplomarbeit, Lehrstuhl Prof. Sizmann,
Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität
München 1981
- [72] G. E. McGUIRE, Surf. Sci. 76(1978)130-147
- [73] D. R. MCKENZIE, Appl. Phys. Lett. 34,1(1979)25-28
- [74] D. R. MCKENZIE, R. C. MCPHEDRAN, G. H. DERRICK,
Proc. Roy. Soc. London A 359(1978)45-63 und
A 362(1978)211-232
- [75] L. MELAMED, G. M. KAPLAN, J. Energy 1,2(1977)100-107
- [76] G. MIE, Annalen der Physik 25(1908)377-445

- [77] J. H. MOORE, Ch. C. DAVIS, M. A. COPLAN,
Building Scientific Apparatus, London 1983
- [78] M. NAKAMURA, Phys. Rev. B **29**,6(1984)3691-3693
- [79] M. NAKAMURA, Y. MOCHIZUKI, K. USAMI, Y. ITOH,
T. NOZAKI,
Solid State Communications **50**,12(1984)1079-1081
- [80] G. A. NIKLASSON, H. G. CRAIGHEAD,
J. Appl. Phys. **54**,9(1983)5488-5490
- [81] S. NORRMANN, T. ANDERSON, C. G. GRANDQVIST,
O. HUNDERI, Phys. Rev. B **18**,2(1978)674-695
- [82] H. OECHSNER, Z. f. Physik **261**(1973)37-58
- [83] H. OECHSNER,
Thin Film and Depth Profile Analysis, Berlin 1984
- [84] M. OKUYAWA, K. FURUSAWA, Y. HAMAKAWA,
Solar Energy **22** (1979) 479-482
- [85] M. OTTER, Z. f. Physik **161**(1961)163-178
- [86] E. D. PALIK,
Handbook of Optical Constants of Solids, Orlando 1985
- [87] W. PEKRUHN,
Dissertation der Technischen Universität Berlin 1986
- [88] R. T. PHILLIPS,
J. Phys. D : Appl. Phys. **16**(1983)489-487
- [89] R. W. POHL, Optik und Atomphysik, Berlin 1963
- [90] C. J. POWELL, Appl. Surf. Sci. **4**(1980)492-509
- [91] G. PRESSLER, Regelungstechnik, Mannheim 1967
- [92] P. A. REDHEAD, J. P. HOBSON, E. V. KORNELSEN,
Ultrahigh Vacuum, London 1968
- [93] W. E. ROBERTS, L. W. MASTERS, E. J. CLARK,
Effects of Air Mass and Integration Methods on Results
for Optical Property Measurements of Solar Cover Plate
and Absorber Materials, NBSIR 81-2448,
National Bureau of Standards, Washington 1982
- [94] S. SANTUCCI, P. PICOZZI,
Thin Solid Films **113**(1984)243-250
- [95] W. SCHERBER,
Dissertation der Universität Stuttgart 1981

- [96] G. SCHMIDT,
Grundlagen der Regelungstechnik, Berlin 1984
- [97] G. SCHRÖDER, Technische Optik, Würzburg 1984
- [98] M. SCHULZE,
Diplomarbeit, Gesamthochschule Paderborn 1982
- [99] A. L. SHABOLOV, D. V. MORGAN,
Thin Solid Films **44**(1977)L27-L30
- [100] R. S. SENETTI, G. D. SCOTT, Journal of the
Society of America **40**,4(1950)203-211
- [101] B. O. SERAPHIN,
Solar Energy Conversion, Berlin 1979
- [102] B. O. SERAPHIN, Optical Properties of Solids,
New Development, Amsterdam 1976
Amsterdam 1976
- [103] P. SHENG,
Optics and Laser Technology **13**,5(1981)253-260
- [104] R. T. SHIN, J. A. KONG,
J. Appl. Phys. **52**,6(1981)4221-4230
- [105] P. SIGMUND, Phys. Rev. **184**,2(1969)383-416
- [106] R. SIZMANN, Physik und Didaktik **1**(1985)47-68
- [107] D. STROUD, Phys. Rev. B **12**,8(1975)3368-3373
- [108] J.-M. THERIAULT, G. BOIVIN,
Can. J. Phys. **61** (1983) 612 ff.
- [109] U. TIETZE, Ch. SCHENK,
Halbleiter-Schaltungstechnik, Berlin 1974
- [110] Y. S. TOULOUKIAN, D. P. DE WITT,
Thermal Radiative Properties, New York 1970
- [111] D. M. TROTTER jr., A. J. SIEVERS,
Appl. Optics **19**,5(1980)711-728
- [112] V. VAN TRUONG, F. E. GIROUARD, G. BOSI,
Applied Optics **21**,14(1982)2508-2511
- [113] V. K. VARADAN, V. N. BRINGI, V. V. VARADAN,
A. ISHIMARU, Radio Science **18**,3(1983)321-327

- [114] J. VARCHIM, J. RADKAU, Kraft, Energie und Arbeit,
aus der Reihe "Deutsches Museum - Kulturgeschichte der
Naturwissenschaften und der Technik", S. 7-11,
Reinbek 1981
- [115] G. VUYE, T. LOPEZ-RIOS,
Appl. Opt. **21**,16(1982)2968-2971
- [116] L. WARD, J. Phys. D : Appl. Phys. **15**(1982)1361-1371
- [117] L. WARD, J. Phys. D : Appl. Phys. **16**(1983)L71-L73
- [118] J. H. WEAVER, C. KRAFKA, D. W. LYNCH, E. E.KOCH,
Physics Data, Optical Properties of Metals,
Karlsruhe 1981
- [119] R. WECHSUNG, Vakuum-Technik **26**(1977)227-235
- [120] U. WENNING, I. BROSER, W. PEKRUHN, L. THOMAS,
Verhandlungen der DPG, S. 555-556, Frühjahrstagung
Freudenstadt 1983
- [121] S. M. WONG, P. J. CALL,
J. Vac. Sci. Technol. **20**,3(1982)335
- [122] M. WUTZ, H. ADAM, W. WALCHER, Theorie und Praxis
der Vakuumtechnik, Braunschweig, 1982
- [123] G. ZAJAC, A. IGNATIEV,
Appl. Phys. Lett. **41**,5(1982)435-437

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit trugen viele Personen bei. Allen voran danke ich meinen verehrten Lehrern Prof. Dr. R. Sizmann und Dr. habil. C. Varelas, die mir wesentliche Anregungen gegeben und meine Ausbildung entscheidend geprägt haben.

Dank schulde ich auch allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, besonders Herrn H. Bradatsch, Frau D. Hegenberg, Dr. D. Jung, Dr. M. Schuster und Herrn H. Winter, für ihre Hilfsbereitschaft, den Herren F. Garnich, M. Lautenbach und S.-P. Heyn, die mit mir experimentierten und diskutierten, und den Angestellten der Werkstätte. Dr. R. Weyl (SIEMENS AG München) danke ich für die Zeit, die er mit mir am REM verbracht hat.

Lebenslauf

20. 6. 55 geboren in Straubing als Kind von
Eduard Sailer, selbständiger
Maschinenschlossermeister
Maria Sailer, geb. Fraunhofer
- 1961 - 1967 Besuch der Volksschule in Eichendorf
- 1967 - 1968 Realschule in Landau/Isar
- 1968 - 1975 Gymnasium in Landau/Isar
20. 6. 75 Abitur
- 1975 - 1981 Studium der Physik an der
Ludwig-Maximilians-Universität München,
Thema der Diplomarbeit bei Prof. Dr. Sizmann :
"Lokalisierung der Adsorptionsplätze von
Wasserstoff auf Ni(110)- und Ni(111)-Flächen
mit Oberflächengitterführung"
- seit Nov. 1981 wissenschaftlicher Angestellter an der Sektion
Physik der Universität München

